

# 高矫顽力和大矩形比钡铁氧体垂直磁记录薄膜

冯 洁

(上海交通大学微纳米科学技术研究院,上海 200030)

(2001 年 10 月 13 日收到,2001 年 11 月 23 日收到修改稿)

用对向靶直流溅射系统制备了  $c$  轴垂直取向的钡铁氧体薄膜.用少量的 Al 来取代 Fe,从而制备了成分为  $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的钡铁氧体薄膜.研究了 Al 取代 Fe 对其结晶学性能、磁学性能的影响.研究了退火效应及基板温度对薄膜性能的影响.获得了  $c$  轴垂直取向的具有高矫顽力和大矩形比的钡铁氧体薄膜.

关键词:钡铁氧体薄膜,铝取代,高矫顽力,大矩形比

PACC:7550S

## 1. 引 言

为了满足高密度垂直磁记录的需求,记录介质应具有较高的矫顽力和尽可能接近于 1 的垂直矩形比  $S_{\perp}$  (剩余磁化强度与饱和磁化强度之比).  $M$  型钡铁氧体 ( $BaM$ ) 薄膜具有比 Co-Cr 合金更高的磁晶各向异性常量 ( $3.6 \times 10^{-1} J \cdot cm^{-3}$ ) 适当的饱和磁化强度以及优越的化学稳定性和机械强度,被认为是潜在的超高密度垂直磁记录介质,得到了广泛的研究<sup>[1,2]</sup>.但是, $c$  轴垂直取向的钡铁氧体薄膜的制备非常困难.  $Pt(111)$  面的原子间距与钡铁氧体  $c$  平面即  $(0001)$  面上氧原子间距仅相差 7%,加上  $Pt(111)$  面对氧的吸附作用,研究表明  $Pt(111)$  下底层对促进钡铁氧体薄膜的结晶及其  $c$  轴垂直于膜面的定向生长有重要的作用<sup>[3]</sup>.另一方面,研究也表明对于  $c$  轴垂直取向钡铁氧体薄膜,要同时获得高的矫顽力和接近于 1 的矩形比是很困难的<sup>[4]</sup>.

在钡铁氧体粉末的研究中,Al 被用来取代钡铁氧体中的 Fe 从而获得了更高的矫顽力<sup>[5]</sup>.为了改善钡铁氧体薄膜的磁学性能,本研究中,少量的 Al 被用来取代钡铁氧体中的 Fe,从而制备了成分为  $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$  ( $x = 1, 2$ ) 的铝取代钡铁氧体 ( $Al-BaM$ ) 薄膜,并对其结晶学性能、磁学性能以及退火效应等都进行了研究.

## 2. 实验方法

本研究采用了几种组分的烧结靶材,它们是

纯钡铁氧体  $BaFe_{12}O_{19}$ , 铝取代钡铁氧体  $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$  ( $x = 1, 2$ ), 两种薄膜都用对向靶直流溅射系统制备.基板采用表面热氧化的硅片.首先在硅片上溅射厚度约为 20 nm 的  $Pt(111)$  层作为下地层来促进钡铁氧体薄膜的结晶及其  $c$  轴垂直取向.用 Ar 和 Xe 混合气体作工作气体以减少从靶上反溅回来的阳离子对基板的轰击<sup>[6]</sup>.薄膜制备条件如表 1 所示.

表 1 薄膜制备条件

靶材	Pt	$BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ ( $x = 0, 1, 2$ ) 烧结体
基板	表面氧化硅片	表面氧化硅片
溅射气体	25% Xe + 75% Ar	50% Xe + 49% Ar + 1% O <sub>2</sub>
溅射气压 $P/Pa$	0.2	0.2
放电电流 $i/A$	0.05	0.1
放电电压 $V/V$	~ 980	~ 550
基板温度 $T_s/^{\circ}C$	300	80 ~ 650

钡铁氧体薄膜的厚度约为 100 nm.薄膜的结晶学性能用  $x$  射线衍射仪 (XRD) 原子力显微镜 (AFM) 来观测.在 AFM 观测之前,样品用稀盐酸短时间地腐蚀除去表面层,以便观测薄膜内部的晶粒形貌.磁学性能用振动式样品磁强计 (VSM) 扭矩仪 (torque meter) 来测量.

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 溅射态钡铁氧体薄膜

研究表明,当衬底温度  $T_s$  为 500 $^{\circ}C$  时,纯 BaM 薄膜开始结晶并在  $x$  射线衍射谱上显示出弱的

(00 $l$ )峰,但是对于 BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub>薄膜和 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>薄膜  $x$ 射线衍射谱上开始显示出弱的(00 $l$ )峰所需的衬底温度分别为 550 和 600℃,表明此时它们才开始结晶.这说明钡铁氧体薄膜中 Al 取代 Fe 导致了结晶温度的升高.另外,在  $x$ 射线衍射谱中仅出现了钡铁氧体的(00 $l$ )峰,说明这两种钡铁氧体薄膜都具有很好的  $c$ 轴垂直取向. $x$ 射线衍射结果还表明,随着 Al 取代量的增加,钡铁氧体薄膜的晶格常数  $c$ 减小了,这是因为 Al 的原子半径比 Fe 的小.

表 2 为溅射态的 BaM 薄膜和 Al-BaM 薄膜的磁学性能.衬底温度  $T_s$  为 600℃ 时, BaM 薄膜显示了较大的饱和磁化强度  $4\pi M_s$ , 较高的垂直矫顽力  $H_{c\perp}$  和低的面内矫顽力  $H_{c\parallel}$ . 同时, 溅射态的 BaM 薄膜显示出光滑的磁滞回线, 表明其结晶较完全, 但其垂直矩形比  $S_{\perp}$  远低于 1. 随着 Al 含量的增加  $4\pi M_s$  降低了, 矫顽力有所增加, 但是  $S_{\perp}$  没有增加. 图 1 显示了衬底温度为 650℃ 时, 溅射态的 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜的磁滞回线. 可以看出其回线并不光滑, 考虑到其  $x$  射线衍射峰(00 $l$ )也不强, 我们认为此时 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜结晶仍然不完全. 为了使 Al-BaM 薄膜能更好的结晶以获得更好的磁学性能, 又考虑到进一步提高衬底温度的困难, 我们对溅射后的薄膜进行了退火处理.

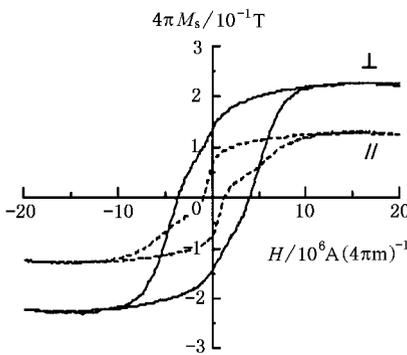


图 1 溅射态的 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜的磁滞回线  
 $T_s = 650^\circ\text{C}$ ;  $S_{\perp} = 0.63$

表 2 溅射态钡铁氧体薄膜 BaAl<sub>x</sub>Fe<sub>12-x</sub>O<sub>19</sub> ( $x = 0, 1, 2$ ) 的磁学性能

$x$	$4\pi M_s$ / $10^{-1}$ T	$H_{c\perp}$ / $10^6$ A·(4 $\pi$ m) <sup>-1</sup>	$H_{c\parallel}$ / $10^6$ A·(4 $\pi$ m) <sup>-1</sup>	$S_{\perp}$	$T_s$ /℃
0	4.0	2.4	0.40	0.69	600
1	3.2	2.3	0.74	0.56	650
2	2.2	3.8	1.13	0.63	650

### 3.2. 后退火钡铁氧体薄膜

有研究表明, 800℃ 的退火温度已足够使 BaM 薄膜完全结晶<sup>[6]</sup>. 考虑到 Al 取代 Fe 所引起的结晶温度的升高, 对 Al-BaM 薄膜应采取更高的退火温度  $T_a$ . 同时, 为了保持膜面的光滑性以满足磁记录的需要, 薄膜的退火时间取为 2 min. 图 2 显示了  $T_s$  为 400℃ 时沉积的 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜经不同的退火温度下热处理后的  $x$  射线衍射谱. 可以看出, 随着退火温度的增加, BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜表现出更高的(00 $l$ )峰, 即更好的结晶和更强的  $c$  轴垂直取向. 图 3 显示了 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜的  $4\pi M_s$  和  $S_{\perp}$  随退火温度的变化曲线. 图 4 显示了矫顽力随退火温度的变化曲线. 结果表明  $4\pi M_s$  和  $S_{\perp}$  随退火温度的增加而增加并在 900℃ 左右达到饱和. 同时可观察到, 直到退火温度增加到 900℃, BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜才显示出高的  $H_{c\perp}$  和低的  $H_{c\parallel}$ , 也即是优异的垂直各向异性. 表明 900℃ 的退火温度对 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜的定向结晶是必要的, 也是足够的. Al 含量等于 1 的 BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 薄膜也表现出了类似的特性, 其最佳退火温度为 850℃.

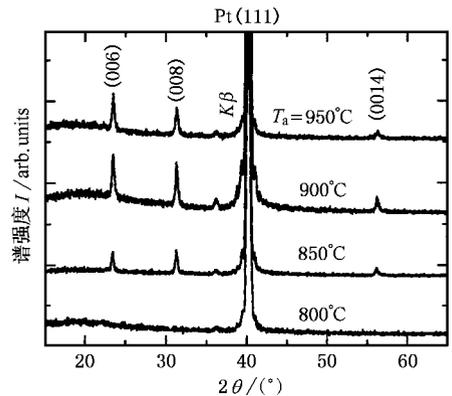


图 2 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜经不同的退火温度  $T_a$  下热处理后的  $x$  射线衍射谱

为了进一步研究退火时间对 Al-BaM 薄膜磁学性能的影响, 我们对 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜在 900℃ 温度下, 进行了不同时间的退火处理. 结果表明, 只要退火时间大于 1 min 直到 2h, 薄膜的  $4\pi M_s$ ,  $S_{\perp}$  及  $H_{c\perp}$  几乎保持不变, 但是随着退火时间的增加,  $H_{c\parallel}$  有微小的下降, 这说明, 薄膜的垂直各向异性随退火时间的增加而增强. 但是, 较长的退火时间将使薄膜表面变得非常粗糙从而不能用于垂直磁记录. 用 AFM 对

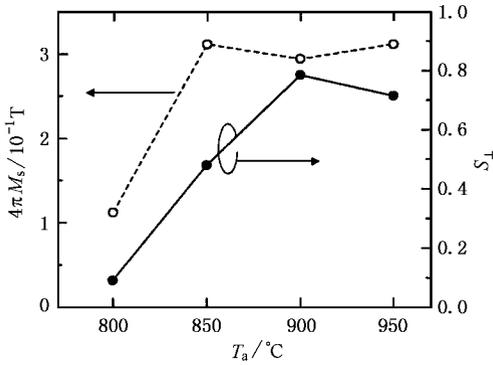


图 3 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>薄膜的 4πMs 和垂直矩形比 S<sub>⊥</sub> 随退火温度 Ta 的变化曲线 退火时间均为 2 min

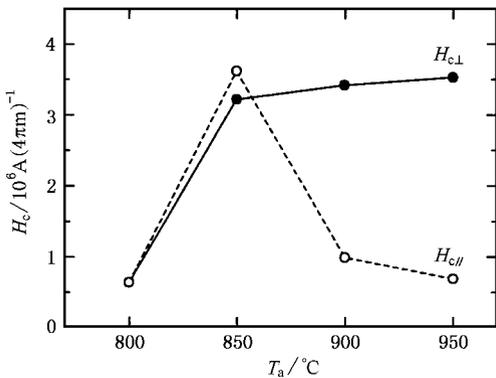


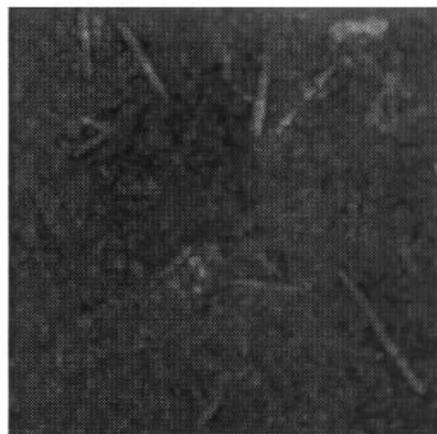
图 4 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>薄膜的矫顽力随退火温度 Ta 的变化曲线 退火时间均为 2 min

薄膜表面进行观察表明,当退火时间为 2 min 时,薄膜的表面粗糙度小于 2 nm;当退火时间为 15 min 时,薄膜的表面粗糙度达到了约为 18 nm,这是不能用于磁记录介质的.所以,退火时间 2 min 是适当的.

我们的实验还发现 溅射时的衬底温度  $T_s$  对退火后的薄膜的磁学性能,特别是对  $c$  轴垂直取向也有重要的影响.图 5 显示了  $T_s$  为 80 和 400℃ 时沉积的 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜经 900℃ 2 min 退火处理后的薄膜表面的 AFM 像.  $T_s$  很低时的薄膜内有很多针状的结晶,而  $T_s$  较高时薄膜内只有很少的针状结晶.有研究表明,这些针状的钕铁氧体结晶的  $c$  轴是在薄膜面内而非垂直于薄膜表面<sup>[7]</sup>.这些针状结晶将导致薄膜的面内各向异性而非垂直各向异性.这点可以从图 6 所示的后退火 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜的矫顽力随  $T_s$  的变化关系上得到证实.当  $T_s$  小于 200℃ 时,即使薄膜经过 900℃ 的高温退火并结晶获得高的  $4\pi M_s$ ,但由于薄膜内部含有大量的针状结晶,薄膜表现出面内各向异性,即  $H_{c\parallel}$  大于  $H_{c\perp}$ .当  $T_s$  在 300—450℃ 之间时,后退火的薄膜表现出优异的垂直各向异性,即  $H_{c\perp}$  大于  $H_{c\parallel}$ .同时薄膜显示出  $4\pi M_s$  大于 0.25 T,矩形比  $S_{\perp}$  大于 0.8 及高的  $H_{c\perp}$ ,表明这段  $T_s$  温度范围对 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> 薄膜是适当的.实验也发现,当  $T_s$  为 500℃ 时,薄膜没有显示出磁性,x 射线衍射谱也观察不到(00l)峰,对此结果原因还不清楚. Al 含量等于 1 的 BaAlFe<sub>11</sub>O<sub>19</sub> 薄膜也表现出了类似的特性,其最佳  $T_s$  范围为 200—400℃.但是 纯 BaM 薄膜表现出不同的对  $T_s$  的依赖性.对纯 BaM 薄膜,只有当  $T_s$  大于或等于 500℃,后退火薄膜才显示出高的  $H_{c\perp}$  并且  $H_{c\perp}$  远大于  $H_{c\parallel}$ .较低的  $T_s$  时沉积的 BaM 薄膜同样显示出大量的针状结晶和面内各向异性.



$T_s = 80^\circ\text{C}$



$T_s = 400^\circ\text{C}$

图 5 BaAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub>薄膜经 900℃ 2 min 退火后的表面 AFM 像

表 3 退火处理后的 BaM 和 Al-BaM 薄膜的磁学性能

Al 取代量 $x$	$4\pi M_s/10^{-1}\text{T}$	$H_{c\perp}/10^6\text{A}\cdot(4\pi\text{m})^{-1}$	$H_{c\parallel}/10^6\text{A}\cdot(4\pi\text{m})^{-1}$	$K_{\perp}/10^{-1}\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$K_u/10^{-1}\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$H_k/10^6\text{A}\cdot(4\pi\text{m})^{-1}$	$S_{\perp}$
0	4.33	2.57	0.53	1.87	2.62	15.2	0.69
1	3.13	2.38	1.78	2.30	2.69	21.6	0.88
2	2.75	3.42	0.99	2.19	2.49	22.8	0.84

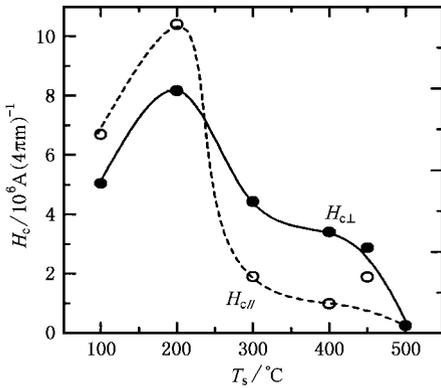
图 6 退火后的  $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$  薄膜的矫顽力随  $T_s$  的变化关系

表 3 显示了在最佳条件下退火处理后的 BaM 和 Al-BaM 薄膜的磁学性能. 从表 3 中可以看出 Al 取代 Fe 对钡铁氧体薄膜磁学性能的影响. 随着 Al 取代量的增加  $4\pi M_s$  下降. 这是因为 Al 原子不具有磁性, 当其取代具有正的自旋的  $2a$  或  $12k$  位置上的 Fe 原子时, 即可导致  $4\pi M_s$  的下降. 扭矩仪测量表明, Al 取代量的增加仅引起了垂直各向异性常量  $K_{\perp}$  的微小增加 ( $K_{\perp}$  是扭矩仪的直接测量结果). 单轴各向异性常量  $K_u$  可通过补偿退磁效应而获得,

$$K_u = K_{\perp} + 2\pi M_s^2. \quad (1)$$

$K_u$  并未随着 Al 取代量的增加而变化. 在 Stoner-Wohlfarth 理论中, 具有单轴各向异性且没有粒子间相互作用的晶粒, 其磁化反转模式为一致转动模式,

其磁晶各向异性场  $H_k$  可由下式计算得出:

$$H_k = 2K_u/M_s. \quad (2)$$

可以看出, Al 取代量的增加引起饱和磁化强度的下降从而导致了  $H_k$  的显著增加.  $H_{c\perp}$  被认为是比例于  $H_k$  的, 因此可以认为, Al-BaM 薄膜表现出的高  $H_{c\perp}$  的一个原因是 Al 取代引起的  $4\pi M_s$  下降和  $H_k$  的显著增加.

## 4. 结 论

用对向靶直流溅射系统在  $\text{P}(111)$  面上制备了  $c$  轴垂直取向的钡铁氧体薄膜, 显示出  $\text{P}(111)$  面具有促进钡铁氧体薄膜结晶和促进其  $c$  轴垂直于膜面定向生长的作用. 用少量的 Al 来取代 Fe, 从而制备了成分为  $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的钡铁氧体薄膜. 结果表明, Al 取代 Fe 引起了钡铁氧体薄膜结晶温度的增加.

随着 Al 取代量的增加  $4\pi M_s$  下降,  $H_k$  显著增加, 从而引起  $H_{c\perp}$  的增加. Al 取代 Fe 还引起了  $S_{\perp}$  的显著增加. 结果获得了同时具有高矫顽力和大矩形比的钡铁氧体薄膜, 其  $H_{c\perp}$  达到了  $3.4 \times 10^6 \text{A}\cdot(4\pi\text{m})^{-1}$ , 矩形比接近 0.9. 具有这种优良磁学性能的钡铁氧体薄膜可望用于高密度垂直磁记录介质.

本研究工作是在日本东京工业大学电子物理工学科直江·中川研究室完成的. 特此致谢.

- [1] Morisako A, Matsumoto M and Naoe M 1986 *IEEE Trans. Magn.* **22** 1146
- [2] Speliotis D 1995 *IEEE Trans. Magn.* **31** 2877
- [3] Sui X, Cheong B K, Laughlin D E and Kryder M H 1994 *J. Magn. Soc. Jpn.* **18**(S1) 319
- [4] Chen Y J, Bain J A and Kryder M H 1997 *J. Magn. Soc. Jpn.* **21**(S2) 65

- [5] Zheng Z Y, Feng J, Mei X M, Guo B J and Zhang Y G 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 856
- [6] Matsushita N, Noma K, Nakagawa S and Naoe M 1994 *IEEE Trans. Magn.* **30** 4053
- [7] Sui X, Kryder M H, Wong B Y and Laughlin D E 1993 *IEEE Trans. Magn.* **29** 3751

# Ba ferrite films with high coercivity and large squareness for perpendicular magnetic recording

Feng Jie

( *Research Institute of Micro-Nanometer Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China* )

( Received 13 October 2001 ; revised manuscript received 23 November 2001 )

## Abstract

Aluminum was used to substitute for Fe in Ba ferrite films, and the films with the composition of  $\text{BaAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) were deposited using facing targets sputtering apparatus on  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  wafers with a Pt seed layer to enhance the  $c$ -axis perpendicular orientation. The crystallization temperature increases with the Al substitution for Fe. With the increase of Al concentration,  $4\pi M_s$  decreased, while coercivity  $H_c$  and the anisotropy field  $H_k$  increased. The squareness  $S_{\perp}$  increased largely by the substitution of Al for Fe. The Al-substituted Ba ferrite films with high  $H_{c\perp}$  ( $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot (4\pi\text{m})^{-1}$ ) and large  $S_{\perp}$  ( $\sim 0.9$ ) were acquired, which may be applicable as perpendicular magnetic recording media.

**Keywords** : Ba ferrite films, Al substitution, high coercivity, large squareness

**PACC** : 7550S