

# 脉冲激光沉积制备的 $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ 薄膜的结构与磁性

曾凡浩 章晓中<sup>†</sup>

(清华大学材料科学与工程系先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

(2006 年 4 月 12 日收到, 2006 年 5 月 11 日收到修改稿)

用脉冲激光沉积(PLD)的方法在硅单晶基片上制备了  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  和  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜, 用 XRD 研究了  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的晶体结构与制备温度的关系. 结果表明随着温度升高, 薄膜从非晶态逐步向晶态转化, 并且计算了  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的晶粒大小以及晶格常数. 利用透射电镜对  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜进行了表面和截面形貌的表征. 采用纳米压痕仪对  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的硬度和膜基界面结合力进行了分析, 表明薄膜的硬度和膜基结合力随制备条件改变有所变化, 制备温度增加, 薄膜的硬度和膜基结合力随之增加. 利用  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜作为中间层, 用 PLD 制备了  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  磁性层, 获得了很好的垂直磁化性质, 膜厚减小, 矫顽力和矩形比有所增加,  $600^\circ\text{C}$  真空条件下制备的  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ (8 nm)/ $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ (14 nm) 薄膜的矫顽力为 65.25 kA/m, 矩形比为 0.86, 并且讨论了  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的磁化性质.

关键词: 磁性薄膜,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ , 界面结合力,  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$

PACC: 7570, 7500, 6855

## 1. 引言

自从 Iwasaki 提出垂直磁记录方式以来<sup>[1]</sup>, 改进这种记录方式并使 CoCr 基合金薄膜作为硬盘下一代高密度磁介质一直是研究的热点之一. 理论表明, 采用垂直磁记录可以克服水平磁记录方式下提高记录密度的两个难点, 从而记录面密度可达到 1 Tbpsi: 一个难点是过小晶粒尺寸引起的超顺磁性对记录热稳定性的影响, 二是相邻磁化晶粒退磁场的影响<sup>[2,3]</sup>. 为了取得良好的  $c$  轴取向, 满足垂直记录的条件, 实际制备的 CoCr 基合金薄膜磁介质一般在高磁导率的软磁底层和磁记录层之间引入中间层. 目前广泛使用的中间层是  $\text{Td}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Ti}$ <sup>[5]</sup> 和  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ <sup>[6-8]</sup> 薄膜. Ti 和  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜都是密排六方结构, 能有效促进 CoCr 基合金薄膜沿 (0001) 取向择优生长, 进而提高薄膜的垂直磁记录性质. 一般来说, 直接在基底上镀的 CoCr 合金薄膜, 矫顽力偏低, 采用直流磁控溅射方法在 70 nm 厚的 Ti 层上镀的  $\text{Co}_{83}\text{Cr}_{17}$ (厚 45 nm) 薄膜, 矫顽力最大达到 109.02 kA/m<sup>[5]</sup>, 把制备基底温度提高到  $400^\circ\text{C}$ , Ti 层厚度不变, 合金成分变为

$\text{Co}_{81}\text{Cr}_{19}$ , 矫顽力提高到 154.39 kA/m<sup>[9]</sup>. 改用  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  中间层后, 矫顽力提高至 238.8 kA/m 以上, 矩形比在 0.6 以上<sup>[7]</sup>. 黄阔等<sup>[10]</sup> 利用 Pt 做缓冲层 [ $\text{Co}_{85}\text{Cr}_{15}$ (0.5 nm)/Pt(1.5 nm)]<sub>0</sub> 多层膜在适当的氩气条件下垂直矫顽力可达到 130 kA/m, 矩形比在 0.9 以上. 但是, 关于  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的力学性质以及膜基界面结合性质方面迄今未见报道, 因此, 对  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  缓冲层的形貌结构、生长条件以及力学性质进行研究是很有意义的.

脉冲激光沉积(PLD)方法由于膜靶成分一致性好, 镀膜气氛灵活可调等优点在薄膜制备中广泛应用, 特别是在镀氮化物、氧化物方面有很大优越性. 本文第一次采用 PLD 方法制备了  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  合金薄膜, 并研究了其晶体结构、界面结合力等基本特性, 在此基础上以  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  作为中间层, 采用相同方法成功制备了具有垂直磁记录性质的  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  合金薄膜.

## 2. 试 验

试验用激光器采用的是 Lambda Physik LPX305 KrF 型准分子激光光源, 其波长是 248 nm, 脉冲宽度

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: xzhang@tsinghua.edu.cn

约 30 ns. 沉积时的激光脉冲能量固定在 300 mJ, 激光频率为 5 Hz, 靶基距离约 40 mm. 沉积的基片温度从室温到 600°C, 基片采用硅(100)单晶片. 基底放入沉积室前先进行清洗处理:首先分别用酒精和丙酮超声清洗 10 min, 然后用含 10% HF 的水溶液浸泡约 10 min, 去离子水冲干净后迅速吹干放入沉积室, 升温沉积前预抽真空至  $3 \times 10^{-4}$  Pa. 靶采用真空电弧熔炼法制备, Co, Cr, Ti 原材料纯度都为 99.9%, 熔炼在水冷的铜坩埚上进行, 一般每个靶炼 3—5 次以获得成分的均匀性. 薄膜的厚度利用溅射的脉冲数来控制, 5 Hz 下典型的溅射速率:  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  为 0.8 nm/min,  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  为 0.25 nm/min. 为了保证成膜的均匀性, 靶和基片始终以 18 r/min 的速度旋转.

靶和薄膜的晶体结构利用 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )进行分析, 靶以及薄膜的形貌和颗粒尺寸、厚度用扫描电镜(SEM, JSM-6301F)透射电子显微镜(TEM, JEM-2010F)表征, 薄膜的成分采用俄歇电子能谱(AES)和 TEM 附带的 X 射线能谱仪(EDX)分析. 利用振动样品磁强计(VSM)对薄膜的磁性质进行分析. 薄膜的界面结合力以及硬度采用 MTS XP Nano Indenter 进行测量.

### 3. 结果与讨论

图 1 所示为试验采用的  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  靶和  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  靶的 XRD 谱以及对应的微观形貌. 其中(a)是  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  靶, 其微观形貌是彩色光学显微照片, (b)是  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  靶, 其形貌是扫描电镜照片. 用 SEM 附带的能谱仪测试表明靶的成分和配料比符合得很好, 误差小于 0.5 at.%. 从(a)可知,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  靶是由体心立方高温

( $\beta$ -Ti, Cr)固溶体相构成, 没有中间化合物  $\text{TiCr}_2$  析出, 同纯 Ti 相比, 衍射峰位向大角度偏移, 其中, (110)峰偏移了约  $1^\circ$ , (200)偏移了约  $1.6^\circ$ , (211)偏移了约  $2^\circ$ . 根据 Ti-Cr 相图, Ti-Cr 在高温下某一温区是连续固溶体, 因为 Cr 原子半径比 Ti 原子半径小, Cr 置换 Ti 后造成点阵畸变, 进而引起了点阵常数的变小, 反映到 XRD 谱线上是谱线的偏移. 插图的光学照片表明固溶体的晶粒大小在 300—400  $\mu\text{m}$ , 比较均匀. 从(b)  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  靶的 XRD 谱线可以看出, 该靶主要由密排六方结构的 CoCr 固溶体组成, 谱线偏移不大. 插图是该靶的 SEM 照片, 晶粒大小约 60  $\mu\text{m}$ , 分布均匀.

图 2 是不同的基底温度以及不同气氛下制备的  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的 XRD 谱. 薄膜制备在经清洗后的 Si(100)单晶圆晶片上, 制备气氛为  $5 \times 10^{-4}$  Pa 真空或者 3—5 Pa Ar. 从图 2(a)可以看到, 虽然  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  靶为 bcc 固溶体结构, 制备的薄膜却呈现 hcp 结构, 这和 PLD 的镀膜特点有关系. PLD 是将激光脉冲聚焦于靶表面, 使之产生高温熔蚀, 进一步产生高温高压等离子体, 这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜, 因此, PLD 沉积包括局部靶表面的蒸发过程, 这样就对靶的微观结构没有要求, 只需要靶的成分准确即可. 当基底温度低于 300°C 时,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的 XRD 峰形很宽且集中在  $35^\circ$  左右, 表明它结晶不好或者晶粒太细小, 随着基底温度的提高, 衍射峰变得尖锐, 表明晶粒晶化趋势明显, 结晶完整性增强. 基底温度 300°C 以上, 薄膜有两个明显的峰: hcp-Ti(101)和 hcp-Ti(100), 500°C 以上薄膜的(101)取向明显. 衍射峰位明显向大角度偏移, 表明薄膜中微观晶体结构明显置换了原子半径小的 Cr

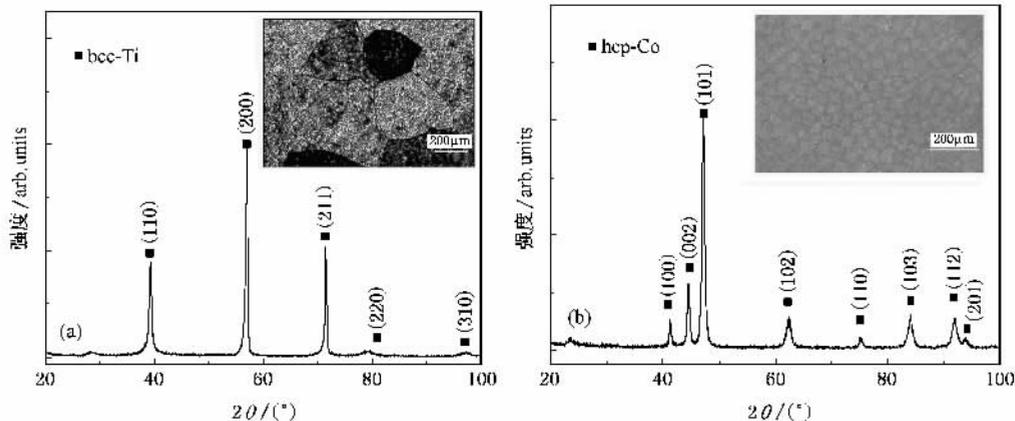


图 1 镀膜用靶的 XRD 谱和相应的微观形貌 (a)  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  靶 (b)  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  靶

元素晶格常数变小. 如果把薄膜制备气氛改为 3—5 Pa Ar 气, 从图 2(b) 可以看到, 薄膜的结构发生很大的改变, 600°C 下,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜没有 (101) 峰出现, 取向以 (002) 和 (102) 为主, 500°C 下结晶不太完整,

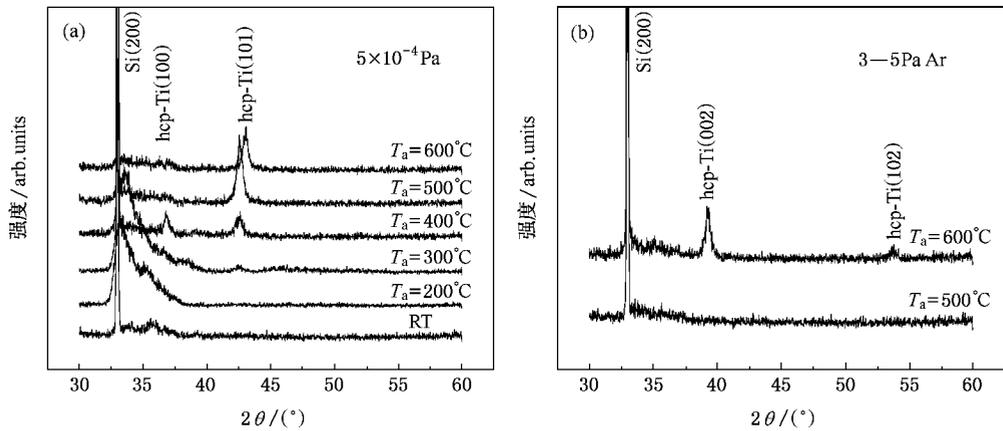


图 2 不同基底温度和不同气氛下制备的  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的 XRD 谱图

公式

$$D = 57.3 \times K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

进行估算. 式中,  $K$  为常数, 使用 Cu 靶时取 0.89, Cu 靶射线波长  $\lambda$  取  $1.54056\text{\AA}$ ;  $\beta$  是薄膜衍射峰的物理宽化值, 一般是用实测的 XRD 半高宽  $B$  减去仪器宽化角  $b$ . 仪器宽化角  $b$  用无晶格畸变的多晶 Si 峰估计为  $0.11^\circ$ , 扣除仪器宽化后得  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜样品的晶粒尺寸, 计算结果见表 1. 从表 1 结果看, 基底温度 400°C 时, 薄膜的平均晶粒大小为 13.95 nm, 而 500°C 和 600°C 时, 其平均晶粒大小分别为 17.94 nm 和 18.4 nm, 即随着基底温度增加, 晶粒大小也增加. 实际上, 考虑到晶体是固溶体, 晶格畸变引起衍射峰往大角度偏移的角度很大, 因此晶粒平均粒度要小于计算值.

$\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的晶格常数可先用布拉格公式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

计算出晶面距  $d$ , 式中  $\theta$  是 XRD 衍射角,  $\lambda$  是波长, 由于薄膜是 hcp-Ti 结构, 则根据密排六方面间距公式

$$d = 1 / \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (3)$$

可计算出薄膜的晶格常数  $a, c$ . 式中  $h, k, l$  是晶面指数, 计算值见表 1. 由于薄膜厚度为 40—50 nm, 在高角度的衍射峰太弱太少, 无法使用外推法拟合, 因此计算出来的值有一定误差. 根据 PDF 卡片 44—1294 可知纯 hcp-Ti 的晶格常数为  $a = 0.2951\text{ nm}$ ,

无明显的衍射峰, 该条件下其他温度的谱线和 500°C 类似没有列出. 可知, 沉积时充入氩气, 对金属膜的结晶和取向造成了不良的影响.

$\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的平均晶粒尺寸  $D$  可用 Scherrer<sup>[11]</sup>

$c = 0.468\text{ nm}$ , 而根据我们的计算, 当掺杂原子含量 10% Cr 时,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  固溶体的晶格常数为  $a = 0.2818\text{ nm}$ ,  $c = 0.4246\text{ nm}$ , 这比文献报道的采用磁控溅射在  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  单晶基底上外延生长的  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的晶格常数小<sup>[11]</sup>. 一般来说, CoCr 基合金的晶格常数比纯 Co 的稍大一些, 例如,  $\text{Co}_{71}\text{Cr}_{19}\text{Pt}_{10}$  为  $a = 0.256\text{ nm}$ ,  $c = 0.413\text{ nm}$ ,  $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$  为  $a = 0.253\text{ nm}$ ,  $c = 0.406\text{ nm}$ <sup>[12]</sup>, 但是远小于纯 Ti 的  $a$  值, 为了使得 (0001) 方向生长的中间层和生长在它上面的 CoCr 基记录层匹配,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的晶格参数  $a$  要越小越好, 这也是为什么在纯 Ti 里面掺杂 Cr 的主要原因之一. 因此从这个意义上说, 用 PLD 溅射的中间层  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜比用其他方法制备的要好一些.

表 1  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜在不同基底温度下的平均晶粒尺寸以及晶格常数计算表

基底温度/ $^\circ\text{C}$	$hkl$	$2\theta/(\text{^\circ})$	$B/(\text{^\circ})$	$b/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$D/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$a/\text{nm}$
600	(101)	43.08	0.57	0.11	0.46	18.40	0.4107	0.2818
500	(101)	42.54	0.58	0.11	0.47	17.94	0.4308	0.2818
400	(101)	42.50	0.74	0.11	0.63	13.40	0.4324	0.2818
	(100)	36.80	0.68	0.11	0.57	14.50	-	0.2818
平均值							0.4246	0.2818

图 3 是  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜典型的 JEM-2010F 透射电镜照片, 基底温度为 600°C, 溅射真空为  $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ . 图 3(a) 是截面形貌, 图 3(b) 是表面形貌, 薄膜的表面选区衍射照片示于图 3(c). 从图可以看出, 薄膜的

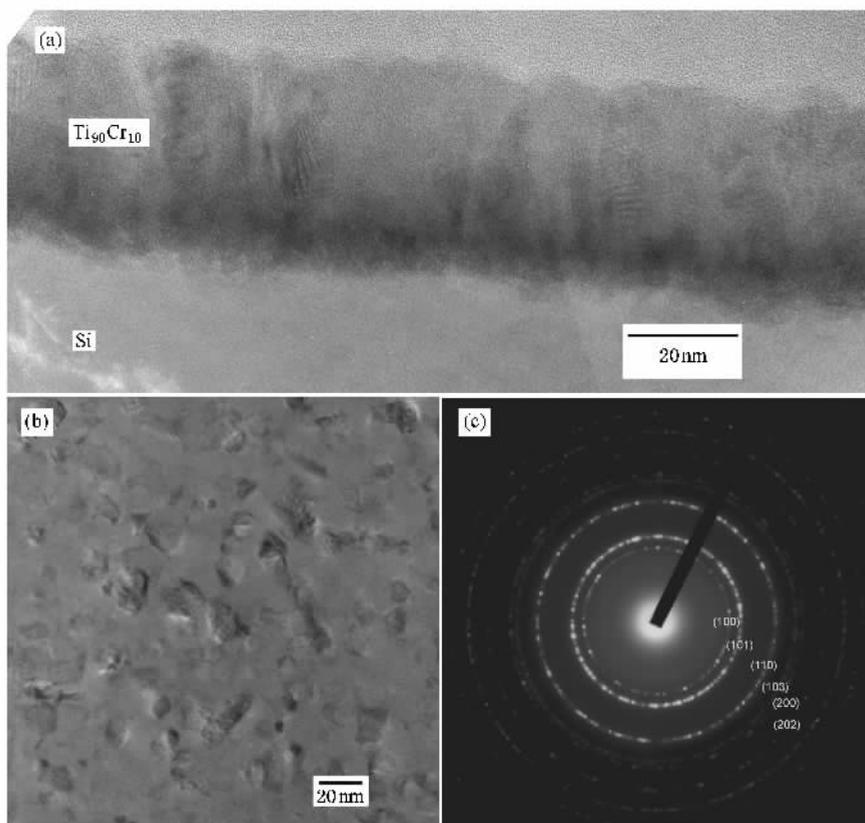


图3 典型的  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的透射电镜照片 (a)是薄膜的截面形貌 (b)是薄膜的表面形貌 (c)是对应于薄膜表面形貌照片的选区衍射照片

颗粒尺寸大小约为 12—18 nm,这和用 XRD 估算的结果基本一致.厚度为 43 nm,薄膜生长均匀,垂直于基片生长,呈拉长的柱状晶形貌.选区衍射表明薄膜为多晶结构,其从内到外衍射环分别对应 hcp-Ti 的晶面指数(100)(101)(110)(103)(200),(202).

采用纳米压痕仪对  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的界面结合力和硬度进行了测量,硬度采用洛氏硬度计压头,尖端曲率半径 0.2 mm,尖端夹角为  $120^\circ$ ,采用连续加载方式.划痕用金刚石划针,划针锥角  $120^\circ$ ,划针尖端曲率半径 0.2 mm.薄膜从基体上剥落时的最小压力称为临界载荷,测量界面结合力的原理是通过作用于金刚石划针上水平力的突变确定出薄膜破坏的临界载荷  $L_c$ .利用 Benjamin-Weaver 模型和公式<sup>[13]</sup>

$$F = P \tan \theta = P \frac{a}{\sqrt{r^2 - a^2}} = k \frac{\sqrt{L_c H_s / \pi}}{r},$$

$$a = \sqrt{L_c / \pi P}, P = k_1 H_s \quad (4)$$

计算出剪切应力,剪切应力的大小可反映出界面结合强度的大小.(4)式中, $L_c$ 是临界载荷, $H_s$ 是基体

材料硬度, $k$ 是介于 0.2—1 之间的和摩擦有关的系数, $r$ 是压头尖端半径.可见,结合强度和基片的硬度、临界载荷大小成正比.每个试样在不同表面测 5 次,取平均值.单晶硅基材的硬度  $H_s$  为 12 GPa,假设  $k = 1$ ,则测量和计算的结果如表 2 所示.总体来看, $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜和基体的结合强度不错,与别的方法制备的 TiN 膜基结合力相当<sup>[14]</sup>,当基片温度为  $600^\circ\text{C}$  时, $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的显微硬度和杨氏模量分别为 13.05 GPa,183.16 GPa,薄膜的结合强度为 44.43 MPa.降低沉积温度至  $300^\circ\text{C}$  后,硬度、模量和结合强度分别降至 12.72 GPa,174.63 GPa 和 34.96 MPa.薄膜之所以能附着在基体上,是由范德瓦耳力、扩散附着、机械锁合、静电引力、化学键力等综合作用的结果<sup>[15]</sup>.基体温度的提高,有利于薄膜和基体之间原子的相互扩散,有利于界面化学反应的加速,有利于形成扩散附着和化学键附着,从而使得结合力有所增加.

图 4 是用 VSM 测量的在基底温度为  $600^\circ\text{C}$  下制备的  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}/\text{Si}$  薄膜的磁滞回线,其中(a)是

表 2 Ti<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub>薄膜的硬度和界面结合强度值

样品名	硬度/GPa	杨氏模量/GPa	临界载荷 $L_c$ /mN	结合强度 $F$ /MPa
$T_s = 600^\circ\text{C}$	13.05	183.16	20.67	44.43
$T_s = 300^\circ\text{C}$	12.72	174.63	12.80	34.96

表 3 薄膜的磁晶各向异性常数  $K_1$  和  $K_2$  计算表

样品编号	$H_c(\perp)$	$M_s$	Stoner-Wohlfarth 模型	Herzer 模型
	$\wedge (10^3/4\pi)\text{Am}^{-1}$	$\wedge (10^3\text{Am}^{-1})$	估算的 $K_1 \wedge (10^4\text{J/m}^3)$	估算的 $K_1 \wedge (10^4\text{J/m}^3)$
Co <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> (16nm)/Ti <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> (55nm)	203	216	0.22	0.69
Co <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> (8nm)/Ti <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> (14nm) 1 <sup>#</sup>	820	148	0.61	1.9
Co <sub>80</sub> Cr <sub>20</sub> (8nm)/Ti <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> (14nm) 2 <sup>#</sup>	660	184	0.61	1.9

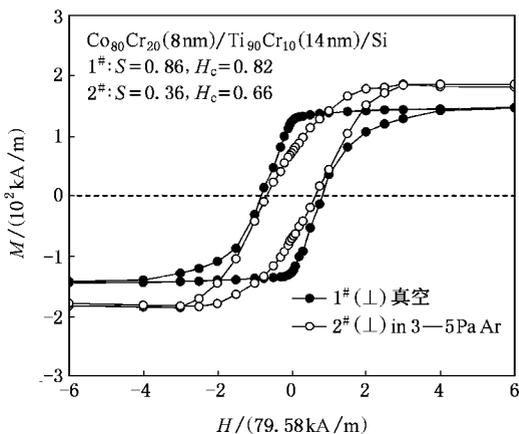
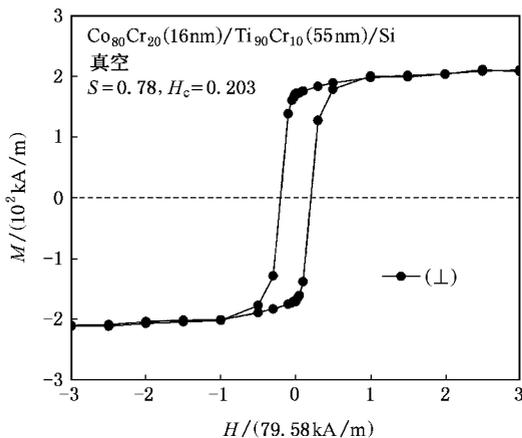


图 4 基底温度  $600^\circ\text{C}$  下 Co<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>/Ti<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub>/Si 薄膜的磁滞回线 (a) 是真空条件下制备的厚度为 16 nm 的垂直磁滞回线 (b) 是不同气氛下镀的 8 nm 厚的薄膜的垂直磁滞回线 (1<sup>#</sup> 是真空条件 2<sup>#</sup> 是充 3—5 Pa 氩气条件)

真空条件下制备的厚度为 16 nm 薄膜的垂直磁滞回线 (a) 是不同气氛下镀的 8 nm 厚薄膜的垂直磁滞回线 (b) 中 1<sup>#</sup> 是真空条件 2<sup>#</sup> 是充 3—5 Pa 氩气条件。从图 4(a) 可见, 厚度为 16 nm 薄膜的垂直矫顽力为 16.15 kA/m, 回线的矩形比  $S (M_r/M_s)$  垂直方向是 0.78。降低 Co<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> 薄膜的厚度至 8 nm 时, 真空条件下薄膜的垂直矫顽力达到 65.25 kA/m, 回线的矩形比  $S$  是 0.86。在 3—5 Pa Ar 气条件下制备的薄膜的垂直矫顽力为 52.68 kA/m, 然而矩形比降为 0.36, 这表明, 在 Ar 气条件下制备的薄膜的生长取向性比在真空下制备的差, 薄膜易磁化方向发生偏转, 不再垂直于膜面。磁性测量的结果表明通过优化薄膜的厚度和制备工艺, 可进一步提高矫顽力, 有望制备出符合高密度垂直磁记录条件的高矫顽力、高矩形比、低噪声的 Co<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub> 薄膜。

磁性薄膜的磁滞过程主要是不可逆磁畴转动的磁化过程, 而畴转的阻力主要来源于材料内部存在的广义磁各向异性, 即磁晶各向异性, 应力各向异性和形状各向异性。这些各向异性能随着畴转而变化, 导致不可逆畴转过程, 从而形成磁滞。这样, 薄膜最大矫顽力  $H_c$  原则上可写成<sup>[17]</sup>

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + \frac{3\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} + (N_2 - N_1) M_s, \quad (5)$$

式中第一项表示磁晶各向异性决定的矫顽力, 第二项表示应力各向异性决定的矫顽力, 第三项表示形状各向异性引起的矫顽力,  $K_1$  为磁晶各向异性常数,  $M_s$  为饱和磁化强度,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $\lambda_s, \sigma$  分别是薄膜应变和应力,  $N_1, N_2$  分别表示单畴椭球形颗粒沿长轴方向和短轴方向的退磁因子。理想的垂直易磁化 Co 合金薄膜由单畴颗粒组成, 具有  $c$  轴磁晶各向异性, 因此薄膜矫顽力主要来源于第一项即

根据 Stoner-Wohlfarth 模型<sup>[16]</sup>, 单畴晶粒构成的

磁晶各向异性能,文献报道的  $\text{Co}_{78}\text{Cr}_{22}$  的  $K_1$  为  $4.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ <sup>[18]</sup>,把 VSM 测量的  $H_c$  和  $M_s$  代入(5)式,估算出来的  $K_1$  分别为  $0.22 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 、 $0.61 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 、 $0.61 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ (见表3),这和报道的值相差甚远,因此在实际制备薄膜中,由于薄膜生长的取向不理想,薄膜为多晶而非单晶,必须考虑磁性晶粒之间的交换耦合对磁晶各向异性及矫顽力的影响。

根据 Herzer 的随机各向异性模型<sup>[19]</sup>,晶粒之间的交换耦合作用的影响范围即铁磁交换长度  $L_{\text{ex}}$  可用公式表示为

$$L_{\text{ex}} = (A/K)^{1/2}, \quad (6)$$

式中  $A$  为交换积分,  $K$  为交换各晶粒各向异性的平均值,称为有效各向异性常数,当晶粒直径  $D$  小于铁磁交换长度  $L_{\text{ex}}$  时,由于晶粒之间交换耦合作用充分,  $K \approx K_1 \times D^6/A^3$ ,极端情况下当  $D$  远小于  $L_{\text{ex}}$  时,有效各向异性常数可忽略不计,因此此时材料的畴结构由交换耦合作用和静磁相互作用共同决定,矫顽力和剩磁均趋于零,软磁性能优良。当晶粒直径  $D$  大于  $\pi L_{\text{ex}}$  时,磁化过程由畴壁钉扎过程控制,矫顽力和晶粒直径  $D$  成反比。而当交换长度和晶粒直径大致相等时,认为有效各向异性常数即为薄膜的第一磁晶各向异性常数,矫顽力达到最大值<sup>[20]</sup>,

$$H_c \approx 0.64 \frac{K_1}{M_s}. \quad (7)$$

由(7)式可以估算得到薄膜的  $K_1$  值(见表3),可见用 Herzer 模型估算的  $K_1$  值更加接近资料报道的  $K_1$  值  $4.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 。

以上分析表明,薄膜的矫顽力下降主要是由于磁晶各向异性的减小而引起的,实际制备的薄膜不完全符合单畴各向异性条件,薄膜的易磁化取向也不完全一致,考虑到晶粒之间交换耦合作用,因此磁晶各向异性随着制备工艺、薄膜的微观结构、缺陷等呈现十分复杂的特点。薄膜  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ (16 nm)/TiC(55 nm)的矫顽力同 8 nm 厚的相同成分薄膜比较,下降较大,这可能是由于晶粒直径增大,大于铁磁交换长度,从而形成多畴结构的缘故,晶粒直径大于铁磁交

换长度后,矫顽力主要来自 CoCr 合金的晶界、析出物等缺陷钉扎畴壁的运动,或者在畴壁前设置一个势垒抑制畴壁通过缺陷,这种机理控制的矫顽力随着晶粒尺寸增大而减小。为了减小薄膜晶粒大小,可以在 CoCr 合金薄膜中掺杂别的元素如 Pr, Ta, C 等,通过这些元素在薄膜晶界或者晶内的偏聚、析出,有效减小晶粒之间的交换耦合作用,增加薄膜的磁晶各向异性能,从而提高 CoCr 合金薄膜矫顽力,制备出符合高密度垂直磁记录的高矫顽力的 CoCr 基合金薄膜,这部分工作目前正在进行中。

## 4. 结 论

采用脉冲激光沉积(PLD)的方法在硅(100)单晶基片上制备了  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ 、 $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜,并且采用各种方法分析了薄膜的结构和磁性。XRD 结果表明,随着基片温度的升高, $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜从非晶态逐步向晶态转化,400℃以后薄膜呈现明显的 hcp-Ti 结构,晶格常数减小为  $a = 0.2818 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4246 \text{ nm}$ ,同时,利用谢乐公式计算表明该薄膜的晶粒大小随着基底温度增加而增加,基底温度 400℃时,薄膜的平均晶粒大小为 13.95 nm,而 500℃和 600℃时,其平均晶粒大小分别为 17.94 nm 和 18.4 nm。透射电镜截面分析表明薄膜沿垂直基片方向生长。采用纳米压痕仪对  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的硬度和膜基界面结合力进行了分析,当基片温度为 600℃时, $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜的显微硬度和杨氏模量分别为 13.05 GPa、183.16 GPa,薄膜的结合强度为 44.43 MPa,降低基片温度为 300℃后,三者之值分别降为 12.72 GPa、174.63 GPa 和 34.96 MPa。利用  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  薄膜作为中间层,用 PLD 制备了  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  磁性层,获得了很好的垂直磁化性质,真空下制备的  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ (8 nm)/ $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ (14 nm)薄膜的矫顽力达到 65.25 kA/m,磁滞回线的矩形比为 0.86。薄膜磁性质与薄膜结构和薄膜晶粒大小的研究表明,进一步优化薄膜的厚度和制备工艺,有望制备出符合高密度垂直磁记录条件的 CoCr 基合金薄膜。

- [ 1 ] Iwasaki S , Nakamura Y 1977 *IEEE Trans. Magn.* **13** 1272
- [ 2 ] Kryder M H , Gustafson R W 2005 *J. Magn. Mater.* **287** 449
- [ 3 ] Miles J J , Mckirdy D Mc A , Chantrell R W *et al* 2003 *IEEE Trans. Magn.* **39** 1876
- [ 4 ] Saito S , Hoshi F , Takahashi M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8028
- [ 5 ] Honda N , Ariake J , Ouchi K *et al* 1994 *IEEE Trans. Magn.* **30** 4023
- [ 6 ] Hirayama Y , Kikukawa A , Honda Y *et al* 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 2396
- [ 7 ] Lu B , Klemmer T , Wierman K *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8025
- [ 8 ] Ouchi K , Honda N 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 16
- [ 9 ] Honda N , Yanase S , Ouchi K 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 5362
- [ 10 ] Hwang P , Li B H , Yang T *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1841 ( in Chinese ) [ 黄 阔、李宝河、杨 涛等 2005 物理学报 **54** 1841 ]
- [ 11 ] Klug H P , Alexander L E 1974 *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* ( New York : Wiley ) p687
- [ 12 ] Futamoto M , Terayama K , Katsuaki S *et al* 2003 *Scripta Materialia* **48** 929
- [ 13 ] Benjamin P , Weaver C 1959 *Proc. R. Soc. London A* **254** 163
- [ 14 ] Xiao Z G , Lin D S , Zhang H *et al* 2002 *High Power Laser and Particle Beams* **14** 77 ( in Chinese ) [ 肖志刚、林东升、张 宏等 2002 强激光与粒子束 **14** 77 ]
- [ 15 ] Weiss H 1995 *Surf. and Coat. Technol.* **71** 201
- [ 16 ] Stoner E C , Wollfarth E P 1948 *Phil. Trans. R. Soc. A* **240** 599
- [ 17 ] Wan D F , Ma X L 1999 *Physics of Magnetism* ( Beijing : Publishing House of Electronics Industry ) p356 [ 宛德福、马兴隆 1999 磁性物理学 ( 北京 : 电子工业出版社 ) 第 356 页 ]
- [ 18 ] Kitakami O , Kikuchi N , Okamoto S *et al* 1999 *J Magn. Mater. Mater.* **202** 305
- [ 19 ] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Magn.* **26** 1397
- [ 20 ] Morrish A H 1965 *The Physical Principles of Magnetism* ( New York : Wiley ) p344

## Structure and magnetic properties of $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$ film prepared by pulsed-laser deposition

Zeng Fan-Hao Zhang Xiao-Zhong

( Laboratory of Advanced Materials , Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China )

( Received 12 April 2006 ; revised manuscript received 11 May 2006 )

### Abstract

$\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  and  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  thin films were prepared by pulsed laser deposition on Si ( 100 ) substrate at various temperatures. The relations between crystal structure and substrate temperature were investigated by XRD and the result revealed that as the substrate temperature increased , the film changed from amorphous state to crystal state gradually. Furthermore , the grain size and lattice parameters of  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  film were measured by the XRD spectrum. The surface and cross-sectional morphology of  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  film were characterized by TEM. The hardness , as well as boundary adhesion strength of the  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  film was measured by nano-indenter and the result indicates that increase of the substrate temperature is beneficial to increasing the adhesion of the film. The magnetic properties of  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  film were studied by VSM and the coercivity was observed to increase with decreasing film thickness. For the  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$  ( 8nm )/ $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  ( 14 nm ) film prepared at substrate temperature of 600°C in vacuum , its coercivity is 65.25 kA/m and the squareness is about 0.86. Finally , the magnetization properties of the  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}/\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  are also discussed.

**Keywords :** magnetic film ,  $\text{Ti}_{90}\text{Cr}_{10}$  , boundary adhesion strength ,  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$

**PACC :** 7570 , 7500 , 6855