

Co 处理的 γ -Fe₂O₃ 薄膜的界面研究

丁耀国 林彰达 齐上雪 王荫君

(中国科学院物理研究所)

千 静 芳

(电子工业部杭州磁记录设备开发中心)

1986 年 9 月 17 日收到

提 要

本文中对 CoO 与 Fe₂O₃ 的界面进行了研究,结果表明,简单的 CoO- γ -Fe₂O₃ 界面对于磁性能基本无影响. 分析表明,“复杂的扩散界面”不大可能象以往认为的那样是矫顽力增长的主要原因. 矫顽力的增长可能是由掺 Co 造成的一种体效应而不是界面效应.

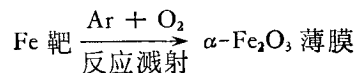
一、引 言

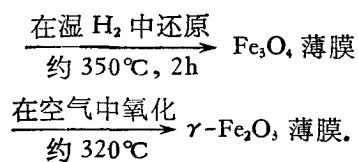
近年来关于 γ -Fe₂O₃ 薄膜及其 Co 处理薄膜的研究工作开展得十分活跃,因为它在高密度磁记录方面有着较为广阔的应用背景. 尽管这方面的文献为数不少,但一般来说对于 Co 处理所导致的磁性能改善,尤其是矫顽力提高的研究并不很充分. Hattori 等人曾以掺 Co 的铁靶为原料制作掺 Co 的 γ -Fe₂O₃ 薄膜,并以其实验结果表明: 矫顽力的增加与体内掺 Co 有关,在一定的限度之内,矫顽力的增加与 Co 的含量成正比^[1,2],并认为矫顽力的增加可能是由于 Co²⁺ 的各向异性造成的. 另一方面, Bensaoula 等人制作了双层薄膜 (CoO-Fe₂O₃), 经过一定的处理,其矫顽力也提高了,他们认为其原因可能在于一个结构较为复杂的扩散界面^[3]. 因此 γ -Fe₂O₃ 薄膜经过 Co 处理之后,其矫顽力的增大究竟是一种体效应或是一种界面效应,还是两者的结合,这一点并不是很清楚的. 我们围绕这个问题对 Co 处理所造成的薄膜磁性能变化及其与界面的关系作了初步探讨,并对其结果作一讨论.

二、样品及其制备

1. 制备 γ -Fe₂O₃ 薄膜的基本步骤

制备 γ -Fe₂O₃ 薄膜的方法有多种^[4-6],我们选择了虽然步骤稍微复杂一些,但工艺条件较易实现的一种,其基本步骤如下:





2. 薄膜的溅射条件

表 1 薄膜的溅射条件

靶 材	纯度 99.99% Fe 靶掺 Ti1%
靶直径	65 mm
背景真空度	2×10^{-3} Torr
溅射气压	2×10^{-2} Torr
溅射电压	300 V
溅射速率	50 Å/min
溅射时间	h ⁻¹
衬底温度	300°C

3. 实验所用的样品

在前述 Fe 的各种氧化膜上再溅射上一层 CoO, 其厚度为 700 Å 左右, 即按表 2 各过程获得本文所用的样品.

表 2

编 号	样 品 制 备
1	溅射 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜 $\rightarrow$ 还原 $\rightarrow$ 氧化 $\rightarrow$
2	溅射 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜 $\rightarrow$ 还原 $\rightarrow$ 氧化 $\xrightarrow{\Delta}$
3	溅射 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜 $\xrightarrow{\Delta}$ 还原 $\rightarrow$ 氧化 $\rightarrow$
4	溅射 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜 $\xrightarrow{\Delta}$ 还原 $\rightarrow$ 氧化 $\rightarrow$

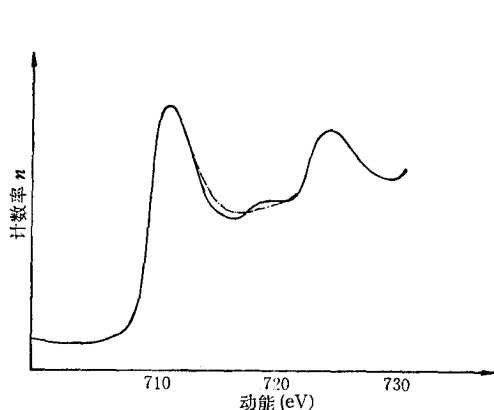
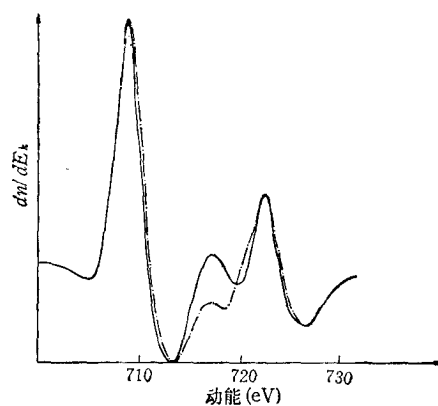
Δ 表示在该阶段溅射一层 CoO 薄膜.

我们所用的衬底有两种, 一种是盖玻片(用 B 表示), 另一种是铝镁合金(用 L 表示), 共有 $B_1 \rightarrow B_4$, $L_1 \rightarrow L_4$, 8 种样品.

三、样品相的判断

对样品所处的相的判断是通过电子显微镜, XPS 和 Mössbauer 谱等实现的.

首先, 用 XPS 可以判断样品中 Fe 的价态. 过去人们通常直接用 XPS 判断, 即利用 Fe_2O_3 的 $2P_{3/2}$ 峰附近 6—8 eV 处有一卫星峰而 Fe_3O_4 则无此峰作判断 (见图 1), 但因信号

图1 Fe₂O₃ (实线)与Fe₃O₄ (虚线)的 XPS 谱图2 Fe₂O₃ (实线)与Fe₃O₄ (虚线)的 XPS 微分谱

较弱,常难以准确判断。

我们未用 XPS 谱而利用其微分谱 (见图 2), Fe₂O₃ 在 XPS 中的卫星峰变为微分谱中 717eV 左右一个较强的峰,使 Fe₂O₃ 与 Fe₃O₄ 的差别十分明显,因而易于判断。我们用此方法对样品在各工序完成后 Fe 的价态作了考察,结果证明其价态与预期状态相符。

用电子显微镜所给出的电子衍射条纹,可以比较灵敏地判断样品的相。我们对 B₁ 样品在各工序完成后进行了观察,其结果表明,样品在各工序完成后的相都是比较纯的,杂相的含量在电子衍射实验的观测灵敏度之下。

对本文所用的各个样品所作的 Mössbauer 谱都有明显的六条加宽了的吸收峰,这是比较典型的铁磁性材料的谱线,进一步证明样品中铁磁性 γ -Fe₂O₃ 薄膜的存在。

综上所述,我们所采用的工艺条件能够达到预期的结果。

四、结果与讨论

用振动样品磁强计对各样品作磁性测量的结果见表 3。

表 3

样 品	矫顽力 H_c (Oe)	矫形比 R_s
B ₁	96	0.5
B ₂	148	0.6
B ₃	840	0.7
B ₄	2198	0.6
L ₁	94	0.48
L ₂	114	0.50
L ₃	237	0.55
L ₄	830	0.61

由上面的结果可以看出, B_2, L_2 与 B_1, L_1 相比, 磁性能变化不大. 这表明在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

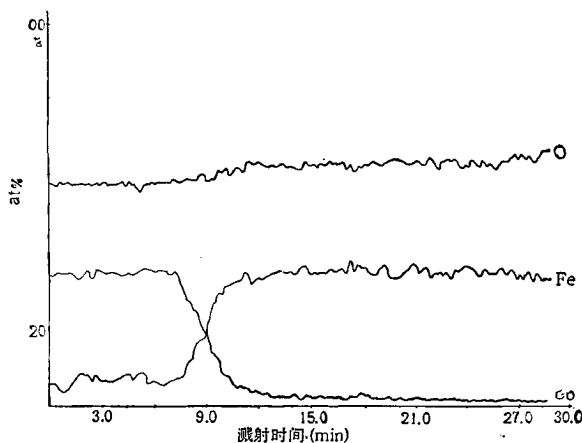


图3 B_2 样品的 AES 剖面图

薄膜上直接溅射一层 CoO 薄膜, 对于样品的磁性能几乎没有什么影响. 由 L_2 的 Anger 电子谱深度剖面图 (见图 3) 来看, Co 与 Fe 的界面比较明显. 在这个界面上, Co 含量迅速下降而 Fe 含量则迅速上升, 界面的宽度小于 $300 \text{ \AA}$. 这一事实说明, 简单的 $\text{CoO-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 界面的存在并不会导致磁性能的重大变化. 这一点与 Bensaoula 等人所得到的结论是一致的.

在另一个极端, B_4 与 L_4 , 即在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜上直接溅射 CoO, 然

后一起作还原与氧化的样品, 其矫顽力均有很大的提高, 尤其是在玻璃衬底上的薄膜 (B_4), 矫顽力可达 2kOe 以上. 从

AES 深层剖面图来看, Fe 与 Co 相互扩散的过渡层比较厚, 其厚度约达 $1200 \text{ \AA}$. 值得指出的是, 在 AES 深层剖面图 (见图 4) 中, 并无 Bensaoula 等人所观察到的多 Co、缺 Fe、缺 O 层, 而 Bensaoula 等人认为矫顽力的增大很可能是由这个“复杂的扩散界面”引起的. 我们认为, 其理由是不充分的. 原因有两点. 其一, 我们的样品中并不存在这样一个“复杂的扩散界面”, 而矫顽力仍有很大的提高, 这至少可以说明, 这一

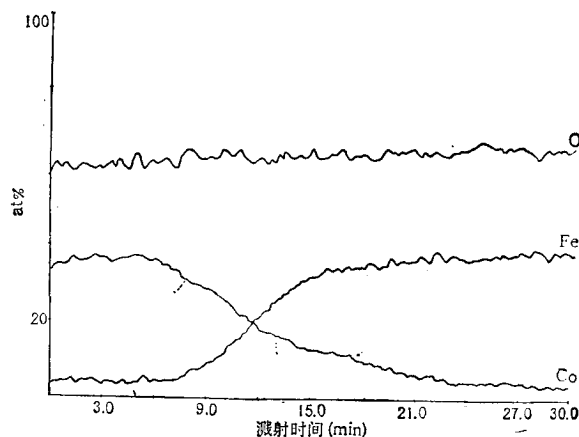
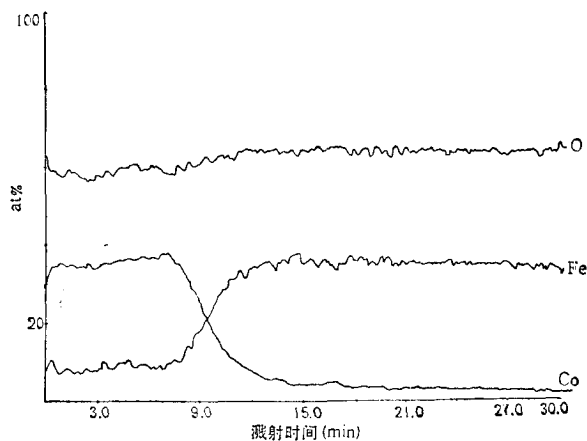


图4 B_4 样品的 AES 剖面图

“复杂的扩散界面”并不是矫顽力提高的唯一根源. 其二, 据 Bensaoula 等人指出, 在他们的样品中, 除了这个“复杂的扩散界面”之外, 在表面附近和较深处 Co 的含量是稳定的, 从他们所给出的剖面图来看, 在这些地方 Co 的含量约占 $3\text{--}4\text{at}\%$. 而他们的样品总厚度在 $6000 \text{ \AA}$ 以上, 除去“复杂的扩散界面”的 $2000 \text{ \AA}$ 外, 仍有厚度在 $4000 \text{ \AA}$ 以上, Co 含量在 $3\text{--}4\text{at}\%$ 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜存在, 从 Co 的含量来看, 这一层膜大约相当于含 Co 约 $7\text{--}10\text{at}\%$ 的 Fe 靶为原料所制作的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜. 根据 Hattori 等人所得到的矫顽力随 Co 含量变化的曲线稍加外推, 这层膜的矫顽力应在 2.0kOe 至 2.5kOe 之间, 而据 Bensaoula 等人指出, 他们的样品矫顽力约为 2kOe . 由此看来, 他们的样品的矫顽力主要是由于这一层 $4000 \text{ \AA}$ 的膜引起的, 而 Bensaoula 等人所提到的“复杂的扩散界面”, 即使对矫顽力的提高有贡献, 也未必起着主要的决定性作用.

为了进一步验证我们的初步结论并对样品矫顽力提高的机理作进一步考察,我们制作了介于上述两个极端之间的样品 B_3 和 L_3 , 即将溅射 CoO 这一工序插在还原过程和氧化过程之间,并对 L_3 作了 AES 深度剖面图(见图 5)。其结果正如我们所预期的那样,矫顽力分别较之 B_2 与 L_2 有所提高而又明显低于 B_4 和 L_4 , 而 Co 和 Fe 相互扩散的程度也介乎两者之间,在剖面图中也未观察到该“复杂的扩散界面”。Co 与 Fe 扩散的过渡层的厚度大约为 600 Å。合乎情理的是,在较深层的 Co 含量也居于 L_2 和 L_4 之间。因此,其矫顽力增长的程度也可以由 γ -Fe₂O₃ 膜掺 Co 的程度得到解释。

图 5 B_3 样品的 AES 剖面图

基于以上的理由,我们认为薄膜矫顽力提高的原因可能在于热处理时 Co, Fe 相互扩散而导致 γ -Fe₂O₃ 薄膜掺 Co, 因而是一种体的效应,而界面的存在即使对矫顽力提高有所贡献,也不大可能起主要的作用。当然,从前面的分析中可以看出,这一结论的成立是建筑在这样一个假设的基础上的,即:以扩散实现的 γ -Fe₂O₃ 薄膜与以溅射掺钴铁靶的方式得到的 γ -Fe₂O₃ 薄膜至少在矫顽力方面没有什么差别。这一假设虽未得到严格的证明,但从我们的结果与 Bensaoula 等人和 Hattori 等人的结果来看,有理由认为它是正确的。

另外应该说明的一点是,由前面所列的数据可以看出,在同样的工艺条件下,玻璃基底上的薄膜的矫顽力明显地高于 Al-Mg 合金基底上的膜。这一点是容易理解的,因为 Al-Mg 合金基底中的 Al, Mg 扩散很严重,在个别样品中,表面附近 Al 含量甚至与 Co, Fe 的含量同量级,这当然会影响到整个相结构(例如, Inagaki 等人曾指出, Al³⁺ 会进入 γ -Fe₂O₃ 的尖晶石结构的 B 位而导致晶格常数减小,等等),因此,矫顽力下降是正常的。我们之所以要采用 Al-Mg 合金基底,是由于玻璃基底制作的膜因存在电荷积累等问题而不易作 AES 分析。我们估计,如果对 Al-Mg 合金基底作一些技术性的处理(如阳极氧化^[3]等)以阻碍 Al, Mg 的扩散,其矫顽力还可以进一步提高。

至于掺 Co 所导致的矫顽力提高的机制,以及在溅射靶中掺 Co 和用扩散的方式掺 Co 之间的比较等问题还有待进一步研究。

五、结 论

1. 在合适的工艺条件下,经 Co 处理的 γ -Fe₂O₃ 薄膜的矫顽力可以达到 2kOe 以上。
2. 矫顽力增大可能主要是一种体的效应,界面的贡献可能不是主要因素。
3. Co 处理的 γ -Fe₂O₃ 薄膜矫顽力增大可能主要是靠 Co²⁺ 扩散到 γ -Fe₂O₃ 膜之中去

而实现的。

参 考 文 献

- [1] S. Hattori *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**(1979), 1549.
- [2] N. Inagaki *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-12**, (1976), 785.
- [3] A. Bensaoula, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57**(1986), 1697.
- [4] K. Tagami *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**(1981), 3197.
- [5] J. K. Lin, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **54—57**(1986), 1659.
- [6] J. K. Lin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **57**(1985), 4000.

A STUDY OF INTERFACES OF Co-TREATED γ -Fe₂O₃ THIN FILMS

DING YAO-GUO LIN ZHANG-DA QI SHANG-XUE WANG YIN-JUN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

QIAN JING-FANG

(*Hangzhou Magnetic Recording Equipment Research and Development Centre, Ministry of Electronics Industry*)

ABSTRACT

The interfaces between CoO and Fe₂O₃ films have been studied, the results show that the simple CoO- γ -Fe₂O₃ interface has practically no effects on magnetic properties, and that the "complicated diffused interfaces" is unlikely to be the major factor in the enhancement of coercive force as previously believed. The H_c enhancement is likely to be a body effect caused by Co-doping rather than an effect of interfaces.