

光盘存储材料非晶 GdTbFe 膜的性能

王荫君 唐 谦 杨克敏 蔡 衡¹⁾ 沈建祥 张绪信

(中国科学院物理研究所)

1986年6月30日收到

提 要

用偏压磁控溅射所制备得的非晶钆铽铁膜具有适用于磁光存储的材料参数。垂直膜面磁各向异性常数随着偏压的增加而增加。借助于 Johnson-Mehl-Avrami 方程和 Kissinger 方程的计算,报道了非晶 $\text{Gd}_{22}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{68}$ 膜的晶化动力学参数,激活能 $\Delta E = 2.0$ 电子伏,转变指数 $n = 1$ 。上述成份的 GdTbFe 膜的晶化温度、激活能都要高于二元系统的 GdCo, GdFe 膜。等温退火的结果表明, GdTbFe 膜具有磁光存储应用所必须要求的较好的热稳定性。

一、引 言

近年来,非晶态稀土-过渡族合金薄膜磁性能和磁光性能的研究得到了广泛的开展,这是因为此类材料,如钆铽铁、铽铁钴等目前被认为是较为合适的信息可擦除光盘存储材料^[1,2]。除了存入信息可擦重写特点外,与传统的磁存储相比磁光光盘能获得高一个量级,达到 10^8 位/厘米² 的存储密度。此外它又具有操作非接触、使用可靠等优点。

通常采用射频溅射或蒸发法来制备非晶磁光薄膜,然而前者的溅射速率较低,蒸发法的膜层附着力又不够理想,所以我们采用磁控溅射以期获得高速率和好的膜层附着力。

非晶磁光存储介质在被写入信息时,激光束聚焦到小区域(通常在 1 微米平方)上,并使其达到介质的居里温度,借助于外磁场来实现磁化强度矢量反向。因此材料的热稳定性是很重要的。热稳定性包含两方面的内容:非晶结构的稳定性和介质反复受热时材料参数的稳定性。对磁光存储应用,结构稳定性是必需的,大量的研究表明,磁光存储介质薄膜的垂直膜面磁单轴各向异性是与原子尺度上结构不均匀性相密切联系的,所以一旦结构发生改变,它的磁各向异性也随之变化。磁热写入信息时,写入畴的尺度可用 $d_0 = 4 \sqrt{AK_u/M_s(H_c - H)}$ 来表示^[3]。其中 d_0 为写入畴的直径, A 为交换常数, K_u 为垂直膜面各向异性常数, M_s 为介质的磁化强度, H_c 为矫顽力, H 为外磁场。为了在反复擦除重写信息过程中,如 10^6 次,获得稳定的写入畴直径,那么就要求表示式右边的诸参数有很好的热稳定性。到目前为止,很多文献报道了二元系,如钆钴、铽铁薄膜的热稳定性^[4-11],然而对具有实用性的三元系薄膜报道得很少^[1,12]。

本文围绕磁光膜应用特性,报道用磁控偏压溅射法制得的钆铽铁薄膜的诸材料参数,并列举材料的热稳定性行为,包括描写相变过程的动力学参数及不同温度下退火行为,并

¹⁾ 南京大学物理系。

对上述结果进行一些讨论.

二、样品制备和测量

为了提高溅射速率,我们采用磁控靶,即在被溅射的靶材背面规则地放置 4 对磁钢,使在 2 毫米厚的铁靶材表面产生约 100 高斯的磁场.靶材的安置是在厚 2 毫米、直径为 65 毫米的铁片上,均匀放置 3×3 毫米²的钆和铽块,改变它们的面积比以得到合适的成份.铁的纯度为 99.9,钆和铽为 99.5.膜的基底为表面镀有均匀一氧化硅层的微晶玻璃.溅射时,基底用液氮冷却.在偏压溅射时,直流负偏压直接加在膜面上.在 -400 伏偏压溅射时,成膜率可达 2.5 微米/小时.

用 X 射线衍射来辨别所得样品是非晶态后才进行各种参数的测量.用普林斯顿的振动样品磁强计(型号 115)测量样品的磁化强度和矫顽力,日本东英株式会社的高感度磁转矩(型号 TRT-2)测量 K_u , 测量时所加磁场从 7—10 千奥斯特时,转矩曲线几乎无磁滞.我们选用的测量场为 10 千奥斯特.由极向克尔效应装置测量克尔谱,通常的光学方法测量反射率谱,用薄膜测厚仪(surface profile system, 型号 Dektak IIA, 美国 Sloan 公司)测量薄膜的厚度,测量精度为 25 埃.

Johnson-Mehl-Avrami 方程是描述相变的动力学方程^[13],它的表达式为

$$x = 1 - \exp[-K(t - t_0)^n], \quad (1)$$

其中 x 为时间 t 后相变的分数, t_0 为孕育时间, K 为速率常数, n 是与相变机制有关的转变指数. 方程(1)可改写为

$$\ln[-\ln(1 - x)] = \ln K + n \ln(t - t_0). \quad (2)$$

若作 $\ln[-\ln(1 - x)]$ 与 $\ln(t - t_0)$ 的关系图,那么在不同温度下得到一组平行的直线,直线的斜率为 n .

在很多情况下,用不同升温速率 $\phi = dT/dt$ 测量来得到 ΔE , 所建立的关系式称为 Kissinger 方程,表示为

$$\ln(\phi/T^2) = -\Delta H/nkT + \text{常数}, \quad (3)$$

其中 $\Delta H/nk$ 即为原子的激活能 ΔE , k 为玻耳·兹曼常数. ΔE , n 参数通常可以由量热、电阻率测量等方法推出. 本文采用电阻率测量的方法,测量时样品放置在高真空然后在流通的氩气系统中进行.

为研究退火温度、时间对材料写入参数的影响,我们选择了 100, 130, 160, 190℃ 4 个温度对样品做退火实验,在 0 至 2×10^4 分退火时间内选 6 个时间间隔,每一次退火后,在室温测量参数. 被退火的样品表面附有约 0.1 微米厚的铝膜,退火是在大气中进行.

三、结果和讨论

图 1 和图 2 分别为不同偏压下溅射得到的表面未经保护的 GdTbFe 样品的参数值: M_s , K_u , H_c 和克尔转动角 θ_K . θ_K 测量时,激光聚焦在膜面.从图 1 和图 2 看到, K_u

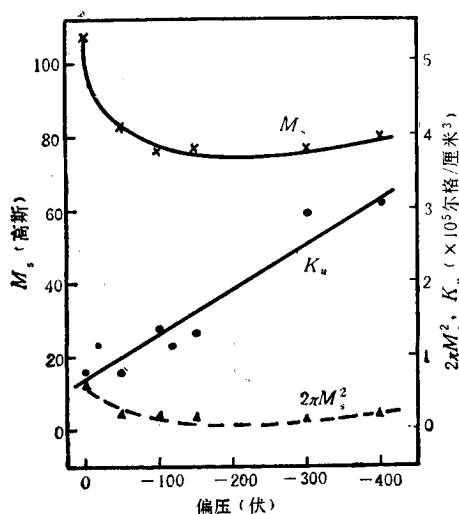
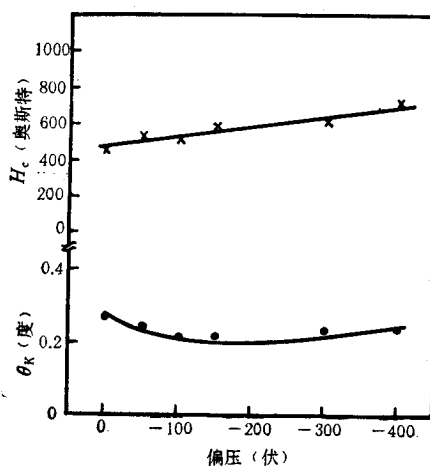
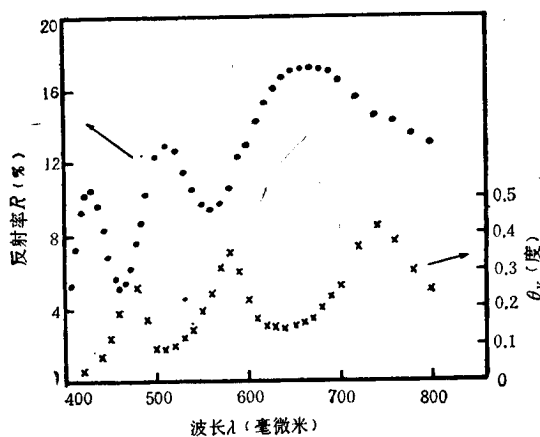
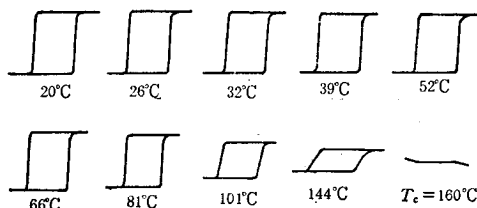
图1 M_s , K_u , $2\pi M_s^2$ 与溅射偏压的关系图2 H_c , θ_K 与溅射偏压的关系图3 样品的 $K_u = 3.1 \times 10^5$ 尔格/厘米³,
 $M_s = 80$ 高斯; 溅射时偏压为 -400 伏

图 4

随偏压的增加是线性变化的,这与先前报道的一些二元系统的结果稍有不同^[14,15]。通常,垂直膜面单轴各向异性的判据是用 $K_u \geq 2\pi M_s^2$ 来表示,后者是退磁能,从图中可以看到,随着偏压增加,两者差值也愈大。 M_s 在 0 至 100 伏的范围内减小很快,其后趋向平缓。偏压溅射会引起已淀积在基底上膜的反溅射,其强弱比例于所加的偏压大小。所以 M_s 随偏压的变化是由于膜中不同组分有不同的反溅射率所引起。反溅射的另一个作用,可能会加剧已淀积膜原子尺度上的不均匀性,如增强原子对的择优取向^[16],致使 K_u 随偏压的增加而增加,这样我们就可以定性解释为什么 K_u 随偏压增加而增加。在非晶稀土过渡族合金薄膜中, θ_K 值主要由 3 d 格子的磁化行为决定,我们的 GdTbFe 三元系的结果也是定性地符合这一规律的,即 θ_K 变化趋势与膜中含铁量的变化是一致的。 H_c 随偏压的增加稍有增加。

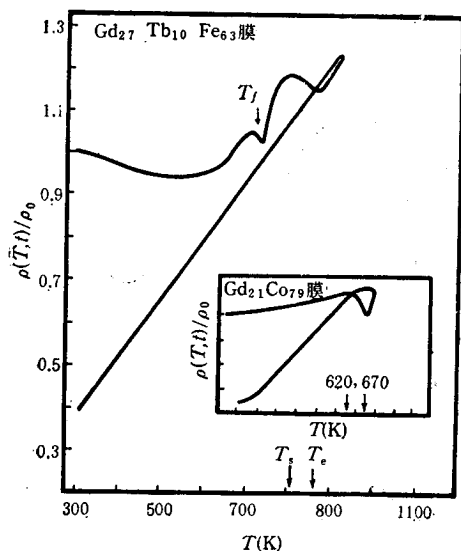


图 5(a) ρ_0 为室温时电阻率值; 测量时升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{分}$

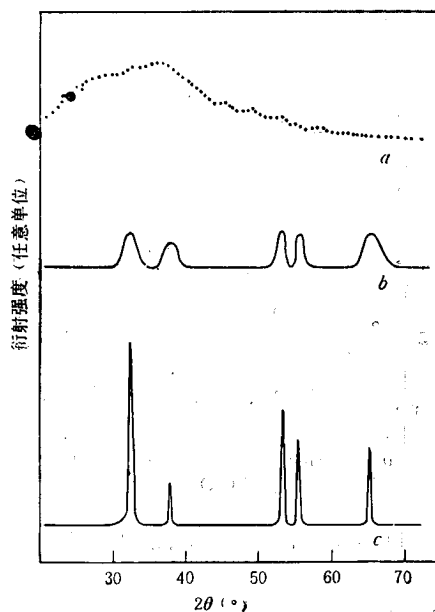


图 5(b) $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 膜的 X 射线衍射 a, b, c 各自相应于退火前, 图 5(a) 所示的 T_f , T_e 点时的衍射图; X 射线靶为钴靶

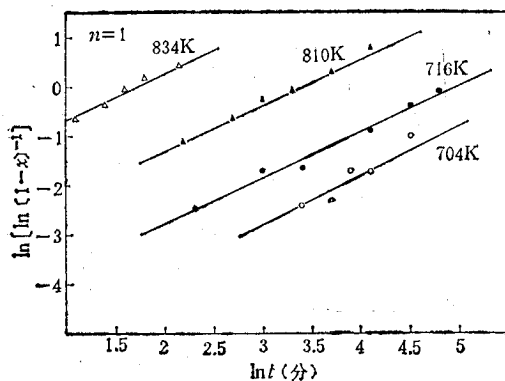


图 6

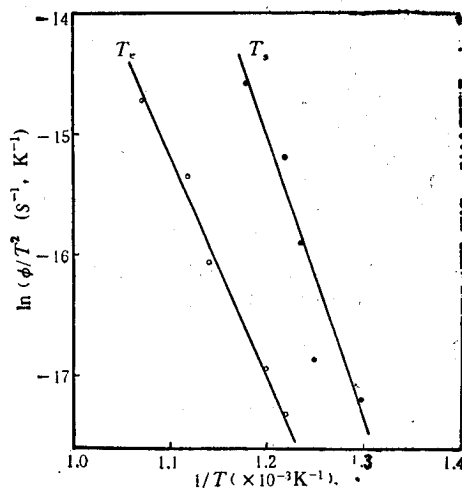


图 7 非晶 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 膜 $\ln(\phi/T^2)$ 与 $1/T$ 作图

图 3 为非晶 $\text{Gd}_{15}\text{Tb}_9\text{Fe}_{76}$ 样品的克尔谱和反射率谱。样品表面镀有 SiO_2 介质膜。从图 3 中看到, 波长为 740 毫微米时, θ_K 从无 SiO_2 克尔增强膜时的 0.25 度增至 0.42 度。这一结果大致与外刊报道的结果相近^[17]。比较起来, 我们样品的反射率稍低些, 原因是磁光膜的背面我们没有镀起反射镜作用的铝层。因为读出信噪比比例于 $\sqrt{R\theta_K}$, 所以通常总是希望这一乘积大些。因此这两个参数的测量是必不可少的。图 4 为非晶 $\text{Gd}_{15}\text{Tb}_9\text{Fe}_{76}$

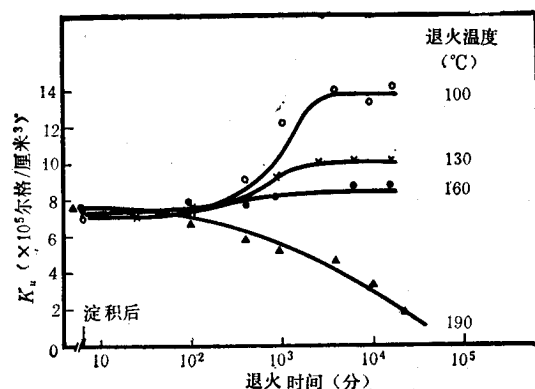


图 8 非晶 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 膜 K_u 随退火时间变化 所有测量在室温进行

样品的克尔磁光迴线随温度的变化, 测量是在大气环境中进行的。图 4 给出其居里温度为 160°C 。

图 5(a) 为非晶 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 薄膜电阻率与温度的关系。从图中可以看到, 结晶过程包括两个阶段, 似乎类似于某些三元 Pd-Si 基金属玻璃中所观察到的最初阶段的不稳分解。均匀的非晶相最初相分离成几个组分不同的非晶相, 这已被晶化过程的 TEM 观察所证实。在第二阶段通过两个连续步骤完成晶化。可由 X 射线衍射图 (见图 5(b)) 定性得到证实。从图 5(a) 中可以看到, $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 样品的起始结晶温度 $T_s = 810\text{K}$ 。终止温度 $T_c = 865\text{K}$ 。与二元系 $\text{Gd}_{21}\text{Co}_{79}$ 相比 T_s , T_c 都要高, 如图 5(a) 插图所示那样, GdCo 的 T_s 和 T_c 分别为 620 和 670K 。

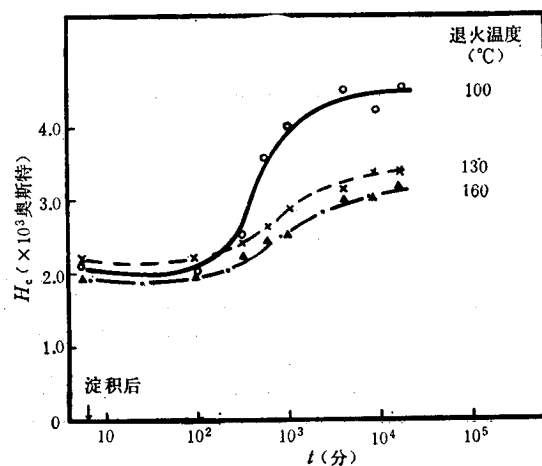


图 9 非晶 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 膜 H_c 随退火时间的变化
○, ×, ▲ 为实验值; 实线为 $H_c = M_s/K_u$

图 6 为不同温度下非晶态 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 膜 $\ln[\ln(1-x)]^{-1}$ 对 $\ln t$ 作图, 从直线的斜率得到 $n = 1$ 。由 (3) 式, 作 $\ln(\phi/T^2)$ 与 $1/T$ 的图, 从直线斜率可得到激活能 ΔE , 这样的作图示于图 7, 并得到 $\Delta E_s = 2.0$ 电子伏; $\Delta E_c = 1.6$ 电子伏, 这一数值与 $\text{Gd}_{21}\text{Co}_{79}$ 膜^[3]相比显得要大得多。

图 8 和图 9 分别为 $\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 非晶样品 K_u , H_c 在不同温度下随退火时间的变化。从图中可看到退火 10^2 分时, 即使退火温度高达 190°C , ($\text{Gd}_{27}\text{Tb}_{10}\text{Fe}_{63}$ 的 $T_c = 210^\circ\text{C}$) K_u , H_c 值几乎没有变化。若注意到激光束写入或擦除信息时在介质上持续的时间即写入周期仅 $80-100$ 毫微秒, 所以 10^2 分对介质能承受 10^6 次擦写信息是足够的。大于 10^2 分后 K_u , H_c 在不同退火温度都有变化。此时, 除了 190°C K_u , H_c 随退火时间单调下降外, 对其余温度, 退火时间相同时, K_u , H_c 随退火温度增加而减小。对稀土过渡族合金薄膜中

垂直膜面各向异性的来源曾有很多报道^[16,18,19],一般认为垂直膜面各向异性来源于原子尺度上的不均匀性,如原子对择优取向或成分分布上的不均匀性。我们基于原子对模型并考虑了原子间磁偶极相互作用及 RKKY 相互作用,计算结果与图 8 所示实验结果相当好地符合^[20]。至于 H_c 的变化完全由 K_u 的变化所引起。图 9 中的直线为 $H_c = K_u/M_s$ 的计算值,并与实验值相当好地符合。对于 190℃ 退火, H_c 的值由于平面各向异性的存在不能准确地测定,图中没有给出。

四、结 论

用磁控偏压溅射能得到具有磁光写入稳定畴所要求的静态宏观磁性和磁光参数。垂直膜面磁单轴各向异性随着负偏压的增加而增加。晶化动力学参数测定的结果表明, GdTbFe 三元系的晶化激活能及结晶温度高于二元 GdCo 系,这对实际使用是有利的。退火的实验表明, GdTbFe 三元系的材料参数有足够好的热稳定性。

工作中王金玲作了磁转矩的 K_u 测量,李靖元作了 M_s 和 H_c 的测量,宁太山完成了 X 射线衍射的实验,北京大学地质地理系电子探针室对样品进行了成分分析,叶萍测量了薄膜的厚度,作者在此一并衷心地感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Hartmann, B. A. J. Jacobs and J. J. M. Broot, *Phil. Tech. Rev.* **42**(1985), 37.
- [2] T. Deguchi, H. Katayama, A. Takahashi, K. Ohta, S. Kobayashi and T. Okamoto, *Appl. Opt.* **23**(1984), 3972.
- [3] F. E. Luborsky, J. T. Furey, R. E. Skoda and B. C. Wagner, *IEEE Tran. on Mag.*, **MAG-21** (1985), 1618.
- [4] R. Hasegawa, R. J. Gambino, J. J. Cuomo and J. F. Ziegler, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 4036.
- [5] K. J. Kobliska and A. Gangalee, *AIP Conf. Proc.*, **24**(1975), 567.
- [6] N. Heiman, N. Kazama, D. F. Kyser and V. J. Minkiewicz, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 366.
- [7] T. Katayama, K. Hasegawa, K. Kawanishi and T. Taushima, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1759.
- [8] S. B. Herd, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **44**(1979), 363.
- [9] J. F. Graczyk, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1738.
- [10] F. E. Luborsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **61—62** (1984), 829.
- [11] F. E. Luborsky, *IEEE Trans on Mag.*, **MAG-20**(1984), 1305.
- [12] B. Jacobs, J. Braat and M. Hartmann, *Appl. Opt.*, **23**(1984), 3979.
- [13] F. E. Luborsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **61—62** (1984), 829.
- [14] N. Heiman, A. Onton, O. F. Kyser, K. Lee and C. R. Guarnieri, *AIP Conf. Proc.*, **24**(1975), 573.
- [15] C. T. Burilla, W. R. Bekebrede, M. Kestegian and A. B. Smith, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1750.
- [16] G. S. Cargill and T. Mizoguchi, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 1735.
- [17] M. Hartmann, J. Braat and B. Jacobs, *IEEE Tren. on Mag.*, **MAG-20** (1984), 1013.
- [18] R. F. Soohoo, in "Classy Metals: Magnetic, Chemical. and Structural Properties", edited by R. Hasegawa, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [19] K. Twarowski, H. K. Lachowicz, M. Gutowski and H. Szymezak, *Phys. Stat. Sol. (a)* **63**(1981), 103.
- [20] Y. J. Wang, H. Cai, Q. Tang, K. M. Yang, J. Y. Li and J. L. Wang, to be Published in the *J. Magn. Magn. Mat.*, **66**(1987).

THE PROPERTIES OF AMORPHOUS GdTbFe FILM FOR MAGNETO-OPTICAL RECORDING

WANG YIN-JUN TANG QIAN YANG KE-MIN CAI HENG SHEN JIAN-XIANG ZHANG XU-XIN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Prepared by using bias magnetron-sputtering, the deposited GdTbFe films possess the suitable parameters for magneto-optical recording. The perpendicular anisotropy constant K_u increases with the increase of bias voltage. By means of the plots from both Johnson-Mehl-Avrami equation and Kissinger equation, the parameters of crystallization kinetics, $\Delta E = 2.0$ eV and $n=1$ have been determined for amorphous $Gd_{27}Tb_{10}Fe_{63}$ film. The crystallization temperature and active energy ΔE of the amorphous $Gd_{27}Tb_{10}Fe_{63}$ film are greater than the binary system, GdCo, GdFe, for example. The isothermal annealing of amorphous $Gd_{27}Tb_{10}Fe_{63}$ film at various temperature shows that it has a good thermal stability which is required for magneto-optical recording application.