

磁记录用 CoCrPt-SiO₂ 合金的制备及其表征

张俊敏, 谭志龙, 王传军, 沈 月, 易 伟, 管伟明, 闻 明*
(昆明贵金属研究所, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 垂直磁化用钴系合金已成为磁记录靶材开发的主流方向之一。用行星球磨的方式对 Co、Cr、Pt、SiO₂ 粉末进行预处理及混合, 用真空热压法对粉末进行成型, 制备得到 Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ 合金。利用 X 射线衍射仪、金相、扫描电子显微镜和磁透率测试仪对混合粉末进行分析表征。结果表明, 制备得到的 CoCrPt-SiO₂ 合金由高温相面心立方固溶体(α -Co)、低温相密排六方固溶体(ϵ -Co)及 SiO₂ 颗粒 3 相组成; Cr 和 Pt 在钴合金中主要以固溶的形式存在; 由于高压条件的诱导, SiO₂ 在真空热压前后发生了从非晶态到晶态的相变。制备得到的 Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ 合金中, SiO₂ 颗粒平均尺寸为 2.3 μm (0.5~9.29 μm), 密度达到理论密度的 97.75%, PTF 值为 54.44%。所得合金可用于磁控溅射制备 CoCrPt-SiO₂ 磁记录层。

关键词: 磁性材料; CoCrPt-SiO₂; 真空热压; 相组成; 微观结构

中图分类号: O441.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0038-07

Preparation and Characterization of CoCrPt- SiO₂ Alloy for Magnetic Recording

ZHANG Junmin, TAN Zhilong, WANG Chuanjun, SHEN Yue, YI Wei, GUAN Weiming, WEN Ming*
(Kunming Institute of Precious Metals, State key Lab of Advanced Technologies For Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming, 650106, China)

Abstract: The cobalt based alloy has become one of the main magnetic recording targets. Pt, Cr, SiO₂ and Co powders were pretreated and mixed with the planetary ball milling. The Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ alloy was prepared by vacuum hot pressing. XRD, optical microscope, SEM and magnetic permeability test were used to analyze and characterize the composite powder. The results showed that the Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ alloy consist of three phases, which are fcc α -Co soloid solutin, hcp ϵ -Co soloid solutin, and silicon oxide. The density of the prepared CoCrPt-SiO₂ alloy was 97.75%, PTF value was 54.44%, and the average patical size of SiO₂ was 2.3 (0.5~9.29 μm). The alloy can be used for the preparation of CoCrPt-SiO₂ magnetic recording layer by magnetron sputtering.

Key words: magnetic materials; vacuum hot press; phase structure; micromorphology

随着人们对信息存储的要求向着高密度、大容量、高速度、低成本和微小型化的方向发展^[1]。磁记录方式由平面磁记录过渡到垂直磁记录, 相应的磁记录介质材料不断更新换代。从最初的二元 CoCr 薄膜、三元 CoCrPt 薄膜、逐渐发展到四元 CoCrPtB、五元 CoCrPtBCu^[2]。近几年, CoCrPt-SiO₂ 复合磁记

录薄膜引起了人们的广泛关注, 由于氧化物可以很好地分散 Co-Cr 磁性晶粒, 有效抑制晶粒之间的耦合相互作用, 在保证磁记录密度的同时, 使介质的热稳定性得到提高^[3]。因此, CoCrPt-SiO₂ 磁性介质薄膜成为最有希望实现较高记录密度的材料之一。

由于磁控溅射方法制备的磁性膜纯度高, 结构

收稿日期: 2015-08-27

基金项目: 云南省应用基础研究(2010ZC55)、国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201528)。

第一作者: 张俊敏, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属及其复合材料研究工作。E-mail: zjm@ipm.com.cn

*通讯作者: 闻 明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属及其复合材料研究工作。E-mail: wen@ipm.com.cn

控制精确, 已成为制备高质量磁性膜的主要方法, 而其中溅射靶材的质量又是决定磁性膜质量的关键所在。通常制造溅射靶材时, 要求靶材具有均匀细小的组织, 内部无微孔等缺陷^[4]。靶的组织不均匀、缺陷多时, 直接影响溅射成膜的质量, 具体表现为不能形成均匀的膜层, 溅射出大的颗粒^[5]; 同时磁控溅射沉积薄膜还存在铁磁性靶难以溅射的问题, 阻碍了高性能磁性薄膜的生产和应用。要解决这一难题, 方法之一就是提高铁磁性靶材的透磁率(Pass Through Flux, PTF)。

目前国际上仅有台湾光洋科技、德国 Heracus、美国 Leybold、日本 Hitachi 等少数几家公司掌握磁记录合金靶材的研发、生产技术^[6]。我国在该领域的研发相对滞后, 虽国内也有一些高校及科研院所进行了研究, 但目前仍处于理论研究和试制阶段。因此, 通过研究 CoCrPt-SiO₂ 合金制备工艺及性能的关系, 制备出结构致密、组织均匀细小、PTF 值高的磁记录合金材料, 不仅能够把握相关领域发展方向, 并且具有十分可观的市场前景。

本文制备了 Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ 合金并进行了分析表征, 确定了其相组成, 结果表明, 所得到的 Co₆₈Cr₁₀Pt₁₄-SiO₂ 合金可用于磁控溅射制备 CoCrPt-SiO₂ 磁记录薄膜。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验原料: Co 粉($w_{\text{Co}} \geq 99.97\%$)平均粒径 6.6 μm ; Cr 粉($w_{\text{Cr}} \geq 99.95\%$)平均粒径 18.6 μm ; Pt 粉($w_{\text{Pt}} \geq 99.99\%$)平均粒径 5.42 μm ; SiO₂ 粉($w_{\text{SiO}_2} \geq 99.95\%$)平均粒径 3.74 μm ;

1.2 实验手续

利用行星球磨机, 将球磨细化后的 CrPtSiO₂ 粉以 Co:Cr:Pt 的原子百分比为 68:10:14 的比例, 与 Co 粉原料球磨混合不同时间, 得到 CoCrPtSiO₂ 混合粉末。用真空热压炉对混合粉末进行真空热压成型, 真空度为 5×10^{-2} Pa, 压力为 20 MPa, 热压温

度 1100℃, 制备得到不同球磨时间混粉的 4 个样品。另外选取混合 1 h 的 CoCrPtSiO₂ 粉末, 提高真空热压温度 1200℃, 制备得到不同真空热压温度的 2 个 CoCrPtSiO₂ 合金样品。

1.3 材料表征和性能测试

用 Rigaku D/max-RC 型 X-射线衍射仪分析合金的物相结构, XRD 测试条件为 Cu K α 靶射线源, 最大管电压 60 kV, 最大管电流 80 mA, 扫描速度为 5°/min。在 Philips XL30ESEM-TMP 型扫描电镜上观察粉末形貌及合金的微观组织形貌, 并用能谱分析其成分分布。利用阿基米德排水法测量密度。

2 结果与讨论

2.1 粉末混合球磨时间对烧结样组织的影响

用球磨细化后的 CrPtSiO₂ 粉与 Co 粉原料混合, 球磨不同时间, 利用 SEM 观察不同混合球磨时间的样品形貌, 结果如图 1 所示。

图 1(a)所示为粉末混合球磨 0.5 h 后的形貌, 从图中可知, Co 粉为类球形颗粒, 粉末粒径最小。Cr 粉为不规则形状颗粒, 粉末粒径最大。Pt 粉为白色团聚颗粒、SiO₂ 为球形黑色颗粒。随着球磨时间延长至 1 h (图 1(b)), 脆性粉末(Cr、SiO₂ 粉)在研磨介质的作用下被破碎, 粉末粒径迅速细化。延性粉末(Pt)在研磨介质的作用下发生严重的塑性变形, 而原料 Co 粉由于粒径小, 具有很高的表面能, 它们团聚在一起或者聚集在其它三种粉末表面以降低系统自由能^[7]; 在球磨初期(1 h), 包覆在 Cr、Pt、SiO₂ 粉表面的超细 Co 颗粒阻碍了 Pt 粉的延展, 四种粉末混合的均匀性较好。图 1(c)所示为粉末球磨 2 h 后的形貌, 由于球磨时间的延长, 球磨介质能量打破系统自由能的平衡, 延性粉末(Pt)在研磨介质的作用下发生严重塑性变形的情况加剧, 白色 Pt 粉发生冷焊形成片层状形貌, 聚集情况明显^[8], 四种粉末混合的均匀性较差。随着球磨时间延长至 4 h (图 1(d)), Pt 粉继续发生严重塑性变形的, 发生冷焊形成片层状形貌情况加剧, Pt 粉聚集情况越发明显。

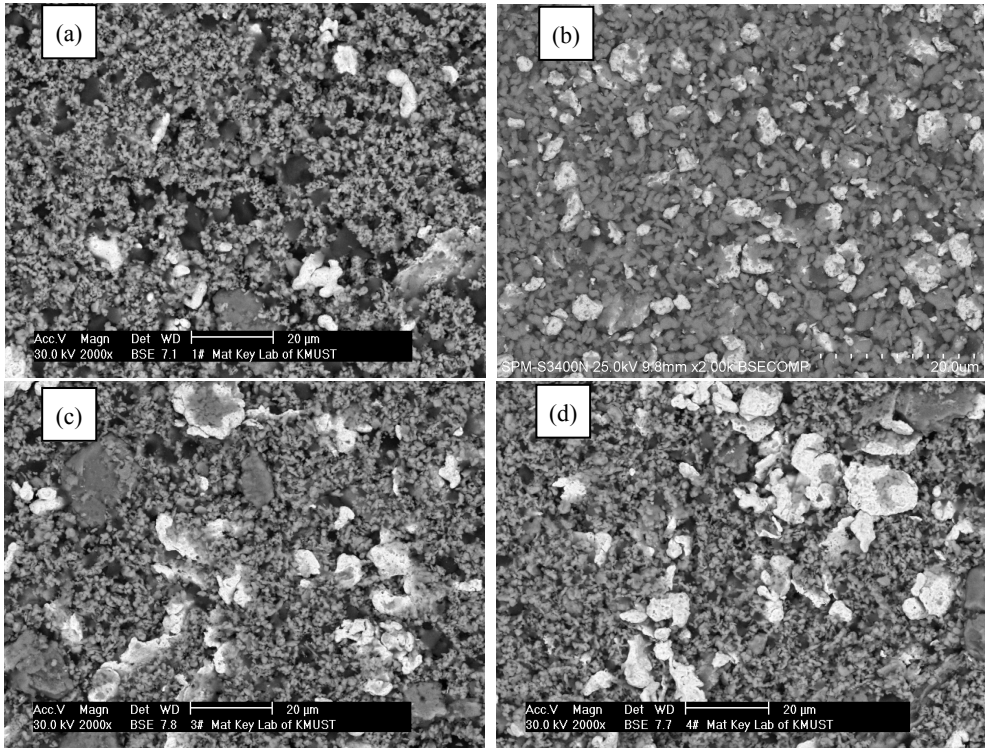


图 1 CoCrPtSiO₂ 混合粉末经过不同时间球磨后的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of CoCrPtSiO₂ powder ball milled for different time
[(a). 0.5 h; (b). 1 h; (c). 2 h; (d). 4 h]

随后对不同时间球磨后的 CoCrPtSiO₂ 混合粉末进行真空热压烧结。图 2 为 1100℃ 真空热压样品

的显微组织照片，图 3 为相应的能谱分析结果。

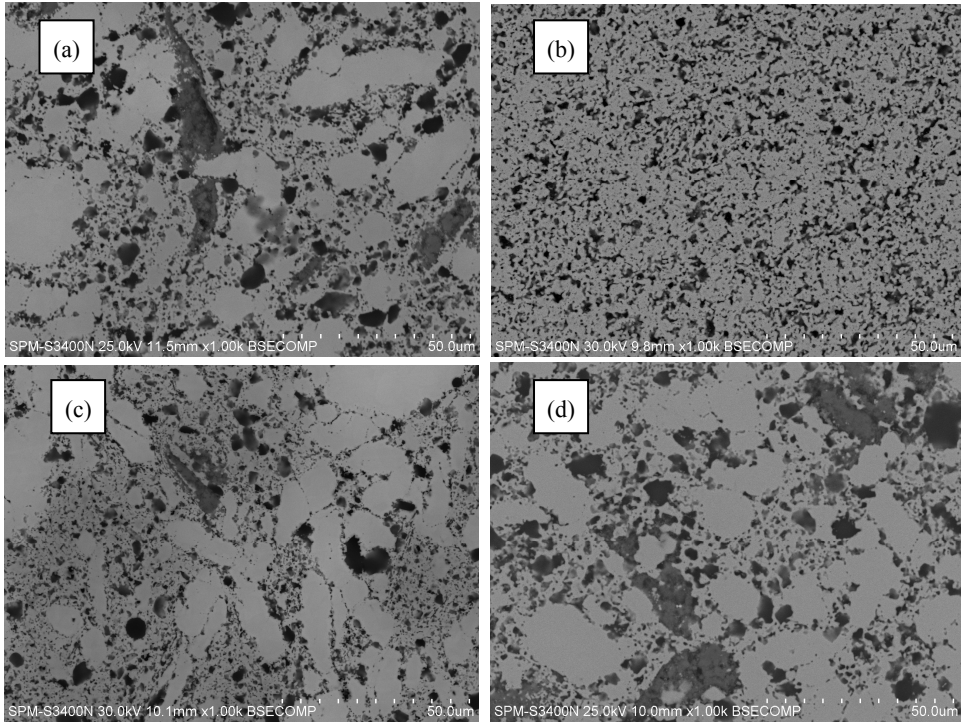


图 2 球磨后不同时间后 CoCrPtSiO₂ 真空热压样品的 SEM 图
Fig.2 SEM images of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples after ball-milled for different times
[(a). 0.5 h; (b). 1 h; (c). 2 h; (d). 4 h]

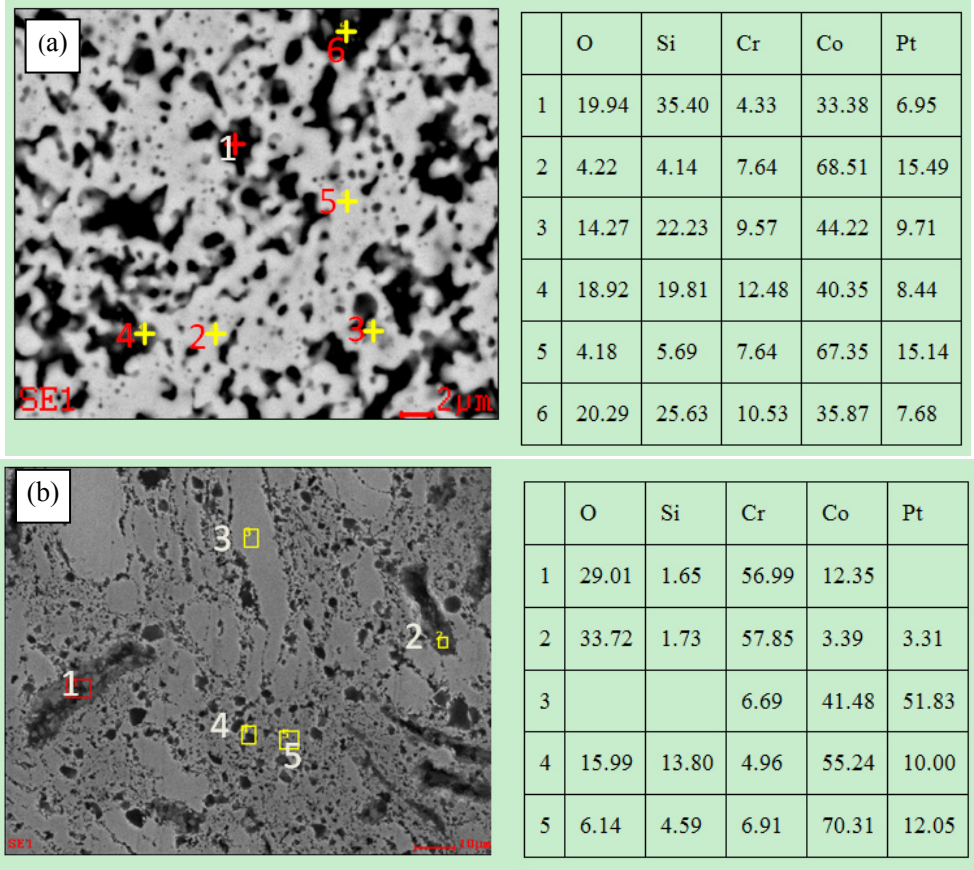


图 3 球磨不同时间后 CoCrPtSiO₂ 真空热压样品的 EDS 能谱图

Fig.3 EDS images of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples after ball-milled for different times

[(a). 0.5 h; (b). 4 h]

从图 2(a)、2(c)、2(d)中可看出，粉末混合球磨 0.5、2 及 4 h 后真空热压的样品形貌由 3 相组成：基体相、白色条带第二相及黑色颗粒相。结合图 3(b) 中的能谱分析表明，白色条带相富 Pt，平均尺寸为 22.4 μm，与混粉后 Pt 的尺寸近似(17.6 μm)，由此可推断 Pt 颗粒在真空热压过程中与周围的 Cr，Co 反应而形成白色条带相。黑色颗粒相为 SiO₂ 颗粒。从图 2(b)中看到，粉末混合球磨 1 h 后真空热压的样品只由两相组成：基体相及黑色颗粒相。结合图 3(a)中的能谱分析表明，黑色颗粒相为 SiO₂ 颗粒。在该样品中各相分布均匀。产生以上差异的原因是粉末混合时间，粉末混合时间过短(0.5h)时，粉末混合均匀性较差，白色 Pt 粉团聚颗粒未能均匀分散于其它粉末中间，在真空热压过程中团聚未能分散的 Pt 颗粒与其它颗粒互扩散慢、反应不完全从而形成

白色条带第二相^[9]。粉末混合时间过长(2、4 h)时，混粉过程中 Pt 颗粒发生冷焊，导致 Pt 颗粒长大，在真空热压过程中过大的 Pt 颗粒导致 Pt 与其他元素互扩散、反应不完全形成白色条带第二相。

2.2 真空热压温度对烧结样组织的影响

从图 1(a)可看出，粉末混合球磨 0.5 h 时，Co、Cr、Pt 尺寸均在 5 μm 以下，而 SiO₂ 颗粒最大的还有 2.78 μm；粉末混合球磨 1 h 后，Co、Cr、Pt 尺寸均在 5 μm 以下，SiO₂ 尺寸在 2 μm 以下，且真空热压后样品形貌表明粉末混合球磨 1 h 的样品组织较均匀。因此选择处理 1 h 的混合粉末，在 1100℃ 及 1200℃ 对粉末进行真空热压，观察真空热压温度对样品组织结构的影响。图 4 为不同温度真空热压后样品的 XRD 谱图。

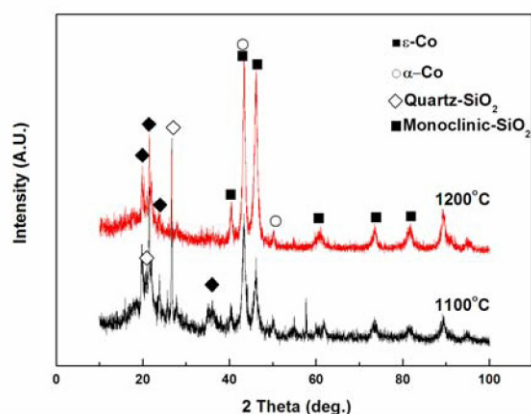


图 4 不同温度真空热压后 CoCrPtSiO₂ 样品的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples with different hot press temperatures

从图 4 可看出, 在两温度真空热压后, Co, Cr, Pt 均已形成两相 Co 基固溶体, 其中以低温相六方 ϵ -Co 固溶体为主。而 SiO₂ 在该温度及压力下已经发生部分晶化(原料为非晶 SiO₂), SiO₂ 主要由两相组成, 分别是石英晶体和单斜 SiO₂。对 SiO₂ 原料做了进行了 DSC 测定, 结果表明在 1350℃ 以下, 未发生 SiO₂ 的晶化及相变峰。因此推断, 真空热压过程中, 在 1100℃ 以下就发生 SiO₂ 的晶化现象, 是由于压力作用加速了其晶化进程。

图 5 为不同温度真空热压后 CoCrPtSiO₂ 样品的金相图。从图 5 金相图片观察, 两温度真空热压后的 CoCrPt-SiO₂ 靶材显微形貌类似, 基本均由基体相和黑色第二相组成, 结合 XRD 结果, 可以推断基体为 Co 基固溶体, 而黑色第二相为 SiO₂。

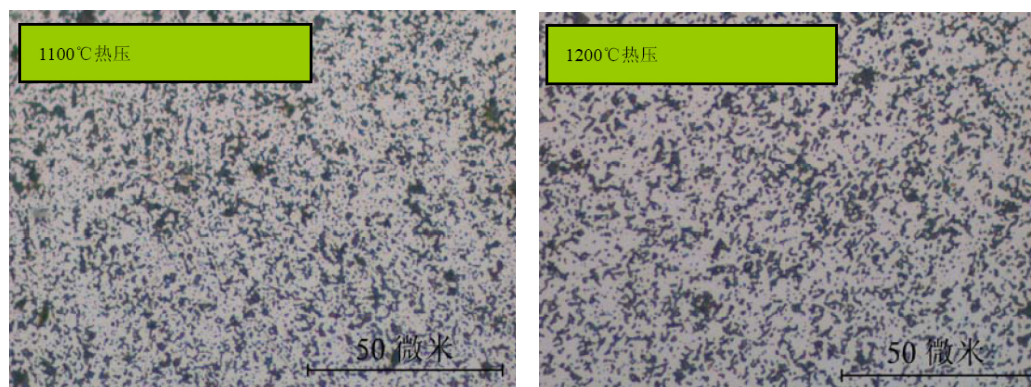


图 5 不同温度真空热压后 CoCrPtSiO₂ 样品的金相图

Fig.5 metallographic phase images of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples with different hot press temperatures

为分析样品的形貌及结构组成, 采用 SEM 观察两个样品的形貌, 并进行能谱分析。图 6 为 1100

℃和 1200℃真空热压后 Co-Cr-Pt-SiO₂ 合金的 SEM 形貌图, 图 7 为相应的能谱分析结果。

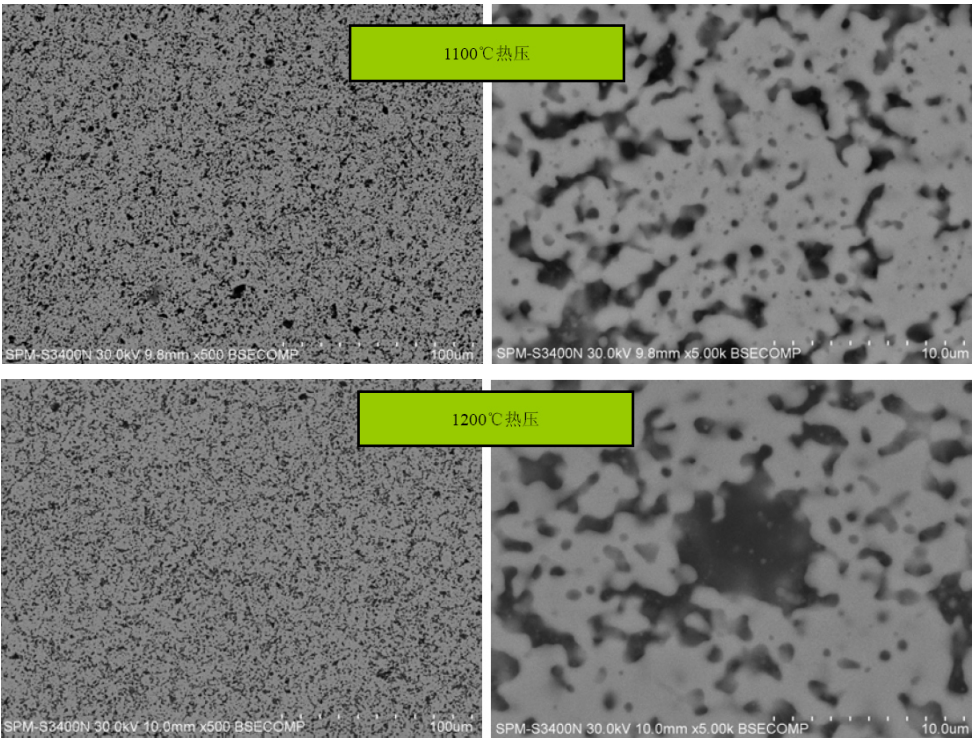


图 6 不同温度真空热压后 CoCrPtSiO₂ 样品的 SEM 图

Fig.6 SEM images of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples with different hot press temperatures

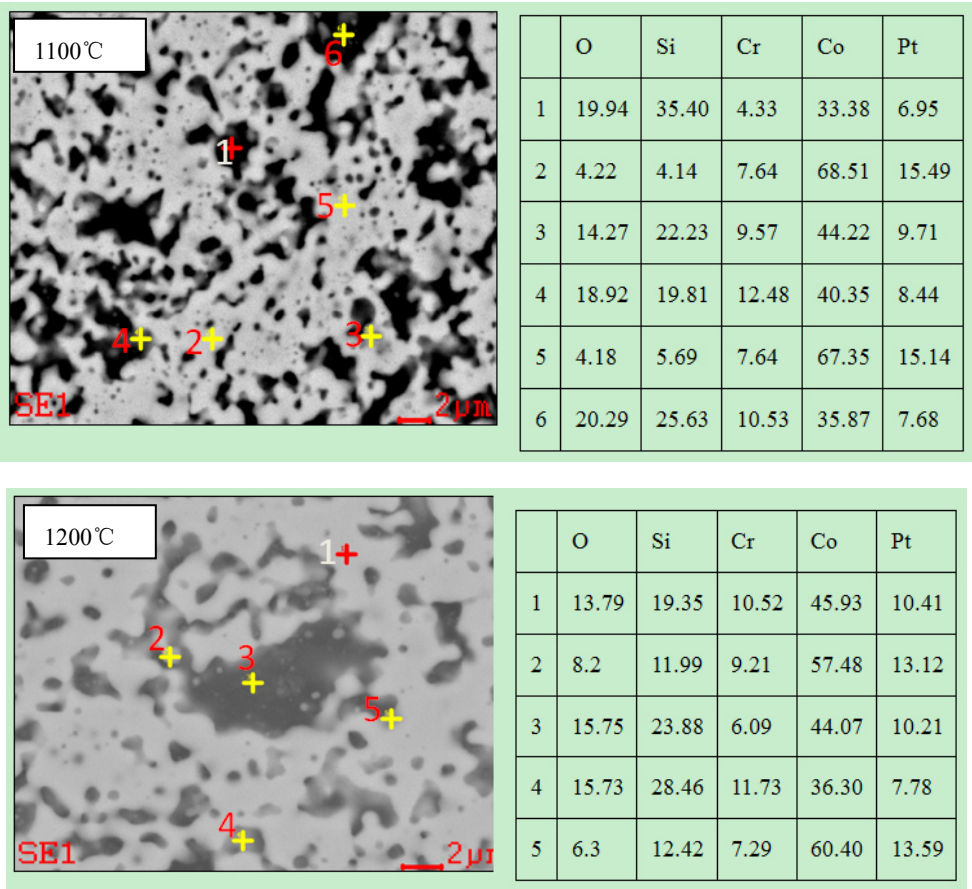


图 7 不同温度真空热压后 CoCrPtSiO₂ 样品的 EDS 能谱图

Fig.7 EDS images of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples with different hot press temperatures

从图 6 中可知,两个温度真空热压的样品均由两相组成:基体相及黑色第二相。结合图 7 中的能谱分析表明,黑色第二相其 O、Si 含量明显高于灰色基体相。因此基体相为 Co 基固溶体,而黑色第二相为 SiO₂。在图 6 中,5000 倍下统计 SiO₂ 粒径:1100℃热压得到的 SiO₂ 颗粒尺寸为 1.9 μm (分布为 0.35~5.24 μm),而 1200℃热压得到的 SiO₂ 颗粒尺寸为 2.3 μm(分布为 0.5~9.29 μm)。

表 1 为 Co-Cr-Pt-SiO₂ 真空热压后合金的各项指标对比。

表 1 Co-Cr-Pt-SiO₂ 靶材真空热压后的各项指标对比

Tab.1 property index of CoCrPtSiO₂ vacuum hot press samples

温度 /℃	气体含量/10 ⁻⁶			密度		
	N	C	S	g/cm ³	理论密度 (8.91)比例	PTF/%
1100	23	140	50	8.43	94.61%	59.02
1200	19	83	30	8.70	97.75%	54.44

从表 1 可知,两种温度下,锭坯气体含量均符合要求,但是随热压温度上升,气体含量反而有所下降。该现象主要是由于 1200℃热压时的真空度较高造成。随温度上升,热压样品致密度提高,但是热压温度不可无限提高,曾尝试在 1300℃进行热压,结果发现锭坯有部分熔流现象。随温度升高,热压样品 PTF 下降。

3 结论

(1) 在其它条件相同的情况下,粉末混合球磨时间对合金的微观组织形貌影响较大,四种粉末混合球磨 1h 后的均匀性较好,且真空热压的样品只由两相组成:基体相及黑色颗粒相。黑色颗粒相为 SiO₂ 颗粒,该样品中各相分布均匀。

(2) 1100℃及 1200℃下,真空热压制备得到的 CoCrPt-SiO₂ 合金均由高温相面心立方固溶体(α -Co)、低温相密排六方固溶体(ϵ -Co)及 SiO₂ 颗粒三相组成。Cr 和 Pt 在钴合金中主要以固溶的形式存在,由于高压条件的诱导, SiO₂ 在真空热压前后

发生了从非晶态到晶态的相变。

(3) 在温度 1200℃,压力 20 MPa 的真空热压条件下,制备得到的 Co68Cr10Pt14-SiO₂ 合金中, SiO₂ 颗粒尺寸为 2.3 μm (分布为 0.5~9.29 μm),合金的密度达到理论密度的 97.75 %,PTF 值为 54.44%。采用该方法制备得到 Co68Cr10Pt14-SiO₂ 合金可用于磁控溅射制备 CoCrPt-SiO₂ 磁记录层。

参考文献:

- [1] 陈松,耿永红,王传军,等.磁控溅射用 CoCrPt 系靶材制备技术研究进展[J].贵金属,2013,34(1):74-78.
Chen Song, Geng Yonghong, Wang Chuanjun, et al. Research Progress of CoCrPt System Targets Fabrication[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 74-78.
- [2] Abdelouahab Ziani, Chandler, Bernd kunkel, et al. Enhanced sputter target manufacturing method: US, 0269330[P]. 2007-11-22.
- [3] 张俊敏, 闻明, 李艳琼, 等. 磁记录用 Co-Cr-Pt 合金的制备及其表征[J]. 贵金属, 2011, 32(1): 29-34.
Zhang Junmin, Wen Ming, Li Yanqiong, et al. Preparation and characterization of Co-Cr-Pt alloy for magnetic recording[J]. Precious Metals, 2011, 32(1): 29-34.
- [4] Iwasaki S. Perpendicular magnetic recording[J]. IEEE Trans Magn, 1980, 16: 71.
- [5] Dennis E, Speliotis. Magnetic recording beyond the first 100 years[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 193: 29-35.
- [6] Whits R M. Magnetic recording-pushing back the super paramagnetic barrier[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001(226/230): 2042-2045.
- [7] Iwasaki Shunichi. Development of perpendicular magnetic recording conference[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005(287): 156-158.
- [8] Tang Y, Zhu J. Micromagnetics of percolated perpendicular medium for 1 Tb/in² and beyond[J]. IEEE Trans Magn, 2006(42): 2360-2362.
- [9] Matsui T, Hashimoto A, Fujiura H, et al. Ru-O/Ru hybrid type of underlayer for CoCrPt-SiO₂ perpendicular recording media on flexible tape[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008(320): 3000-3003.