

Ru 籽晶层对 CoCrPt-SiO₂ 垂直记录层形貌及结构的影响

张俊敏¹, 王传军¹, 沈月¹, 谭志龙¹, 毕珺¹, 闻明^{1*}, 周砚田²

(1. 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;

2. 瓦房店轴承股份有限公司, 辽宁 瓦房店 116300)

摘要: 采用磁控溅射方法, 制备了以不同厚度 Ru 薄膜为籽晶层的 CoCrPt-SiO₂ 垂直磁记录薄膜。利用原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)分析 Ru 薄膜的结构和形貌, 并研究了其结构对 CoCrPt-SiO₂ 薄膜表面形貌、粗糙度及结构的影响。结果表明, CoCrPt-SiO₂ 记录层的晶粒尺寸和粗糙度均随着 Ru 籽晶层厚度的增加而增加, 薄而粗糙的籽晶层适合于高密度磁记录介质。对于 CoCrPt-SiO₂ 记录层晶粒的优化, 厚度为 70 nm 的 Ru 籽晶层有利于记录层薄膜晶粒的完全隔离, 从而提高了磁记录性能。

关键词: 金属材料; 垂直磁记录介质; CoCrPt-SiO₂; Ru 籽晶层; 薄膜结构; 微观形貌

中图分类号: O441.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0023-06

Effects of Ru Seed Layer on Structural Properties of CoCrPt-SiO₂ Perpendicular Media

ZHANG Junmin¹, WANG Chuanju¹, SHEN Yue¹, TAN Zhilong¹, BI Jun¹, WEN Ming^{1*}, ZHOU Yantian²

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Wafangdian Bearing Co. Ltd., Wafangdian 116300, Liaoning, China)

Abstract: CoCrPt-SiO₂ perpendicular recording films were prepared by the magnetron sputtering with a series of Ru films as the seed layer. The microstructure of Ru seed layers and their effects on the grain size, roughness and surface morphology of CoCrPt-SiO₂ granular films were also investigated. It was found that the microstructure of seed layer obviously affected the structure and grain isolation of recording layers. The grain size and roughness of CoCrPt-SiO₂ recording layer increased with the increase of the thickness of Ru seed layer. The thin and rough Ru seed layer could be used for the high-density magnetic recording media, but the Ru seed layer with a proper thickness of 70 nm facilitated a perfect isolation, and consequently excellent magnetic properties could be acquired for the final products.

Key words: metal materials; perpendicular recording media; CoCrPt-SiO₂; Ru seed layer; film structure; micromorphology

作为下一代高密度磁记录方式, 垂直磁记录介质的研究引起了人们广泛关注。对于磁记录介质而言, 高垂直磁各向异性、低噪声和高稳定性是重要性能。钴铬合金薄膜是最早用于垂直记录介质的材料, 从使用 CoCr 薄膜作为最基本的磁记录层材料开始, 人们通过添加新的元素, 研究了具有高垂直

磁各向异性、低噪声和高稳定性的 CoCr 基底记录层材料, 如 CoCrTa、CoCrPt、CoCrNi、CoCrW、CoNiPt、CoCrNb、CoCrTaPt、CoCrPtB、CoNiCrPt^[1-4] 等。近年来, CoCrPt-SiO₂ 垂直磁记录薄膜的研究引起了广泛关注^[5], 由于 SiO₂ 非磁性材料能包覆或隔开 CoCrPt 铁磁颗粒, 有效降低颗粒间的交换耦合,

收稿日期: 2014-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(51262015)、云南省对外科技合作计划项目(2014IA037)。

第一作者: 张俊敏, 女, 工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: zjm@ipm.com.cn

*通讯作者: 闻明, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: wen@ipm.com.cn

从而降低磁记录层的噪声、加大单个纳米铁磁颗粒的磁晶各向异性场,极大地改善颗粒的热稳定性,克服小颗粒的超顺磁限制,提高磁记录密度。

一般磁记录层(MRL)为 Co 基薄膜时,籽晶层大都选用 Ru 薄膜,这是因为 Ru 与 Co 的晶体结构都是密排六方结构^[6]。Co(002)晶面择优生长时,垂直磁记录的面记录密度提高,因此,需要与 Co(002)晶面晶格失配较小的 Ru 作为籽晶层,并且保持 Ru(002)晶面择优,最大限度地减小界面间的应力,为 MRL 提供易于垂直生长的晶面取向。Lee H S 等人^[7]用溅射的方法,以 Ru 为籽晶层制备了 CoCrPt-SiO₂ 磁记录介质,该磁记录介质矫顽力达到 4000 Oe。Hirayama Y 等^[8]研究了 Ru 籽晶层的厚度和表面粗糙度对改善 CoCrPt-SiO₂ 磁记录层结构和磁学性能的影响。Srinivasan K 等^[9]用异质外延生长的方法在双层 Ru 薄膜上制备了 CoCrPt-SiO₂ 磁记录介质。但以上研究都没有对 Ru 籽晶层薄膜的微观结构进行研究,Ru 籽晶层结构以及对磁记录层的影响还不甚清楚。

在此前研究^[10-11]的基础上,本文用磁控溅射制备 CoCrPt-SiO₂ 垂直磁记录薄膜,以一系列不同厚度的 Ru 薄膜作为籽晶层。利用原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)分析 Ru 薄膜的结构和形

貌,并研究其结构对 CoCrPt-SiO₂ 薄膜晶粒大小、表面形貌及粗糙度的影响。为进一步制备高密度的垂直磁记录薄膜提供更好的籽晶层材料。

1 实验

选用单晶 Si(111)片作为基底,室温下,用 CoCrPt-SiO₂ 和 Ru 靶材,采用射频磁控溅射方法在清洗后的 Si 片上制备得到 CoCrPt-SiO₂/Ru 薄膜,固定 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的厚度为 15 nm, Ru 薄膜的厚度在 30 至 200 nm 的范围内变化。溅射本底真空为 4×10^{-3} Pa,氩气工作气压 2 Pa,溅射功率 200 W。

用台阶仪(surface profiler, Dektak)测定样品中薄膜的厚度;用原子力显微镜(日本精工)观察样品的粗糙度、表面粒径等表面特征;用透射电子显微镜(JEOL JEM-1200EX)观察样品表面的微观形貌、晶粒隔绝完整性。

2 结果与讨论

2.1 Ru 籽晶层表面晶粒尺寸、粗糙度及微观结构

采用 AFM 的点接触式得到不同厚度 Ru 薄膜表面的 AFM 图像($1 \times 1 \mu\text{m}$),如图 1 所示。

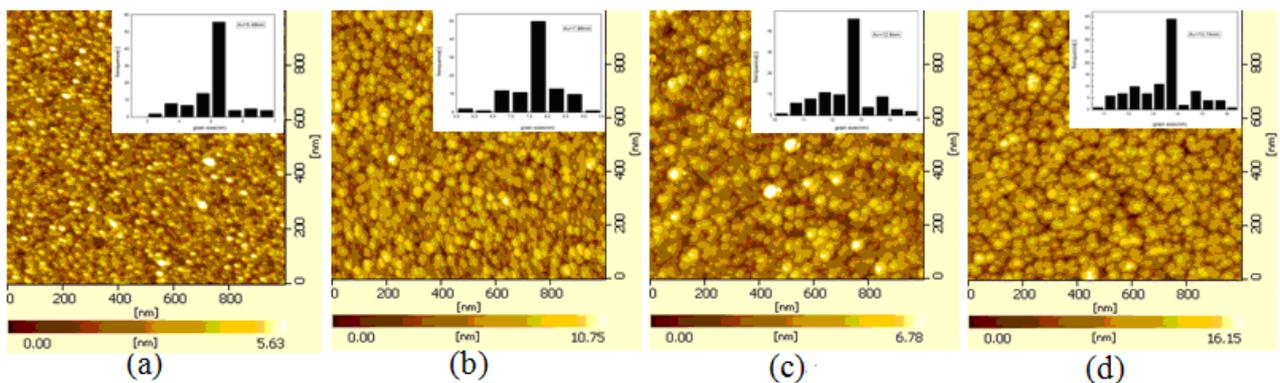


图 1 Ru 薄膜样品 AFM 图及表面粒径分布统计

Fig.1 AFM images and grain size distribution histograms of Ru films

[(a). 30 nm; (b). 70 nm; (c). 100 nm; (d). 200 nm]

从图 1 可看出,薄膜表面均由细小的圆形颗粒组成,形状结构没有明显的排列规律。对样品薄膜表面颗粒尺寸进行统计分析,可知薄膜表面的平均颗粒尺寸随着薄膜厚度的增加而增加,厚度为 30、70、100 和 200 nm 的 Ru 薄膜表面的平均颗粒尺寸

分别为 5.48、7.86、12.8 和 13.74 nm,厚度为 30 nm 的 Ru 薄膜表面颗粒尺寸最小。

图 2 为 Ru 薄膜 AFM 三维形貌图像。通过数据分析可知厚度为 30、70、100 和 200 nm 的 Ru 薄膜表面粗糙度分别为 0.68、1.13、1.35 和 2.08 nm。

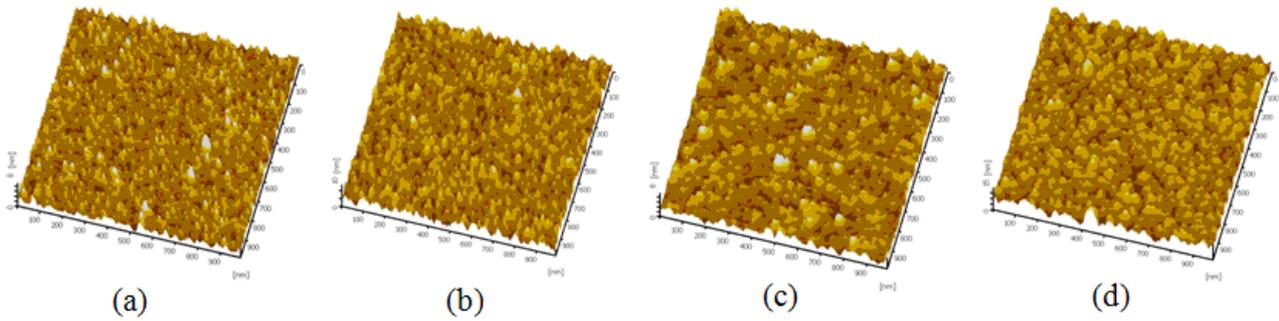


图 2 不同厚度的 Ru 薄膜样品三维 AFM 图

Fig.2 AFM 3D-images of Ru films with a different thickness

[(a). 30 nm; (b). 70 nm; (c). 100 nm; (d). 200 nm]

图 3 为不同厚度 Ru 层的 TEM 图及选区衍射。从图 3(a)可看出, 当 Ru 薄膜厚度为 30 nm 时, 样品还未形成薄膜, Ru 以颗粒形式相对均匀分布于基底之上, 测量颗粒尺寸发现 Ru 颗粒尺寸分布于

3.76~7.09 nm 范围内, 平均颗粒尺寸为 4.96 nm, 此结果与 AFM 粒径统计结果较吻合。通过微区衍射发现, Ru 颗粒为多晶, 但由于晶化不完全, 多晶衍射环不锐。

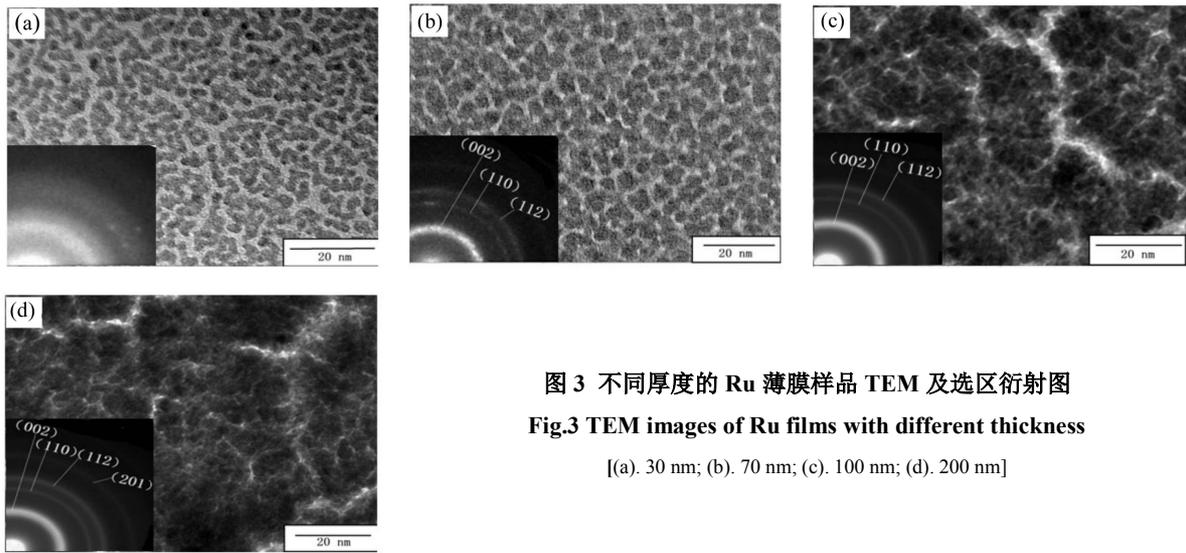


图 3 不同厚度的 Ru 薄膜样品 TEM 及选区衍射图

Fig.3 TEM images of Ru films with different thickness

[(a). 30 nm; (b). 70 nm; (c). 100 nm; (d). 200 nm]

随着 Ru 薄膜厚度增加至 70 nm (如图 3(b)所示), Ru 颗粒形核、生长, 形成薄膜, 且薄膜由粒径均匀的 Ru 颗粒构成, 测量颗粒尺寸发现 Ru 颗粒尺寸分布于 4.5~10.4 nm 范围内, 平均颗粒尺寸为 8.02 nm, 此结果与 AFM 粒径统计结果较吻合。通过微区衍射发现, Ru 颗粒为多晶, 结晶较完整, Ru(002)、(110)、(112)晶面的多晶衍射环明显, 且(002)晶面衍射环强度较高, 因此, Ru 颗粒薄膜沿(002)晶面择优生产。

当 Ru 薄膜厚度增加至 100、200 nm(如图 3(c)、

(d)所示)时, Ru 颗粒不断叠加生长, 薄膜厚度增加, 从而从形貌图无法看到明显的 Ru 颗粒, 通过微区衍射发现, Ru 颗粒为多晶, 结晶较完整, Ru 颗粒薄膜沿(002)晶面择优生产。

2.2 CoCrPt-SiO₂ 记录层表面晶粒尺寸、粗糙度及微观结构分析

图 4 为采用 AFM 的点接触式得到以不同厚度的 Ru 薄膜为籽晶层, 制备 CoCrPt-SiO₂ 薄膜表面的 AFM 图像(1×1 μm), 图内的柱状图为颗粒尺寸分布图。

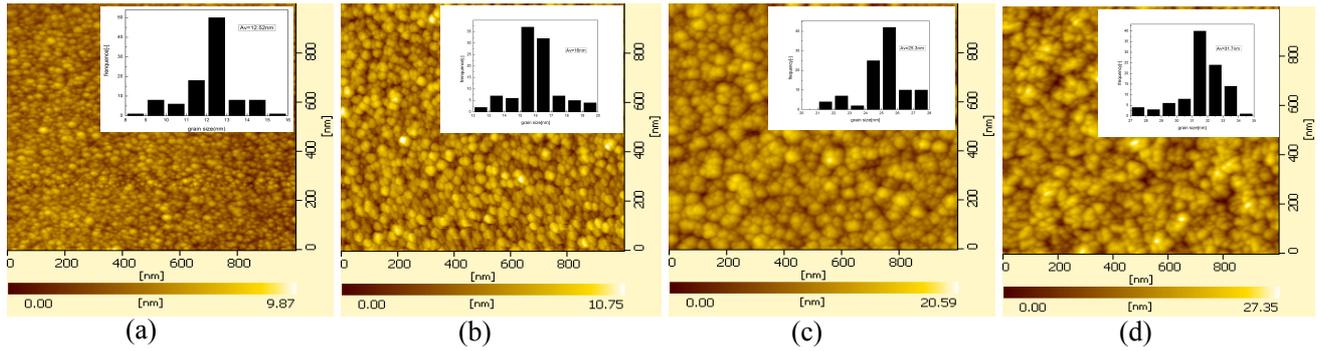


图 4 以不同厚度 Ru 为籽晶层的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜(15 nm)样品的 AFM 图及表面粒径分布统计

Fig.4 AFM images and grain size distribution histograms of 15 nm CoCrPt-SiO₂ films on different Ru layers

[(a). 30 nm; (b). 70 nm; (c). 100 nm; (d). 200 nm]

从图 4 可看出,薄膜是由颗粒组成,形状结构没有明显的排列规律。CoCrPt-SiO₂ 薄膜表面平均颗粒尺寸分别为 2.52、16、25.3 和 31.7 nm,在厚度为 30 nm 的 Ru 薄膜上制备得到 CoCrPt-SiO₂/Ru 薄膜的表面颗粒尺寸最小。

Ru 籽晶层和 CoCrPt-SiO₂/Ru 双层膜的颗粒尺寸与 Ru 层薄膜的厚度有直接关联,二者均随着 Ru 层厚度的增加而增大。由于磁记录层薄膜的颗粒尺寸可视为单个磁畴,在单位面积内薄膜的颗粒尺寸

越小,磁畴越多,磁记录密度越高。因此磁记录层薄膜晶粒的细化就要求籽晶层的颗粒细小。

图 5 是以不同厚度 Ru 为基底,CoCrPt-SiO₂/Ru 双层薄膜的 AFM 三维形貌图像。在厚度为 30、70、100 和 200 nm 的 Ru 薄膜上 CoCrPt-SiO₂ 薄膜表面粗糙度分别为 1.14、2.31、3.05 和 3.89 nm。随着 Ru 薄膜厚度的增加,Ru 籽晶层和 CoCrPt-SiO₂ 层的粗糙度均增大,厚度为 30 nm 的 Ru 薄膜以及相应的 CoCrPt-SiO₂/Ru 薄膜的表面粗糙度最小。

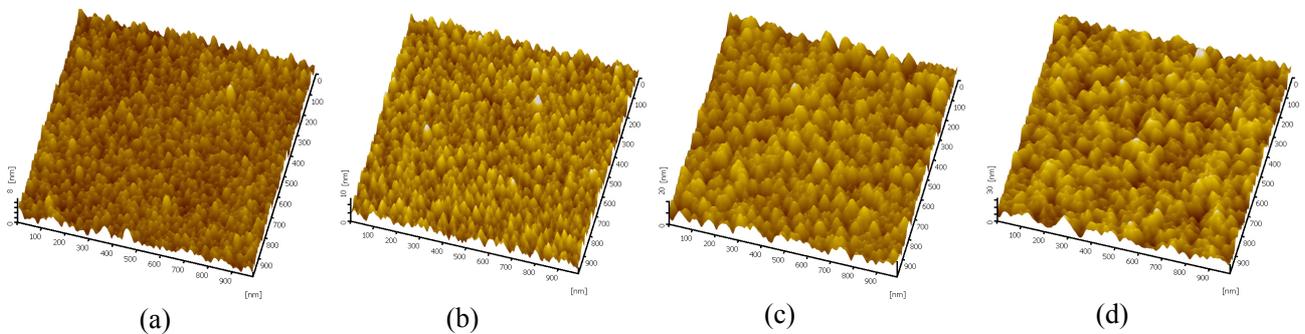


图 5 以不同厚度 Ru 为籽晶层的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜(15 nm)样品的三维 AFM 图

Fig.5 AFM 3D-images of 15 nm CoCrPtSiO₂ films on different Ru seed layers

[(a). 30 nm; (b). 70 nm; (c). 100 nm; (d). 200 nm]

Ru 籽晶层粗糙度大有利于磁记录层氧化物晶粒边界的形成,同时磁记录层的矫顽力与薄膜表面粗糙度有很大关系,薄膜粗糙度越大、矫顽力越大。因此,为提高磁记录层的性能,就需要在确保 Ru 籽晶层颗粒尺寸较小的同时,增大 Ru 层的粗糙度。

因而,在固定最佳磁控溅射工艺的基础上,摸索 Ru 层的最佳厚度就显得尤为重要。

图 6 是以不同厚度 Ru 为基底,制备得到 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的 TEM 图及选区衍射。

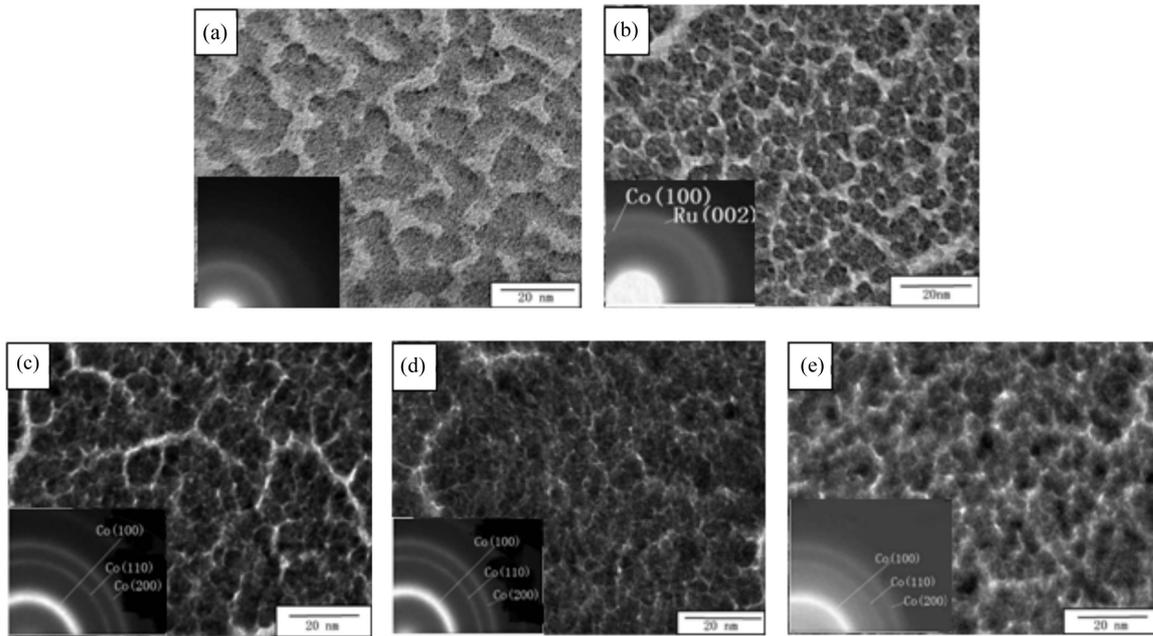


图 6 以不同厚度 Ru 为籽晶层的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜(15 nm)样品的 TEM 及选区衍射图

Fig.6 TEM images of 15 nm CoCrPt-SiO₂ films on different Ru seed layers

[(a). 0 nm; (b). 30 nm; (c). 70 nm; (d). 100 nm; (e). 200 nm]

图 6(a)为 Ru 厚度为 0, 即没有 Ru 籽晶层的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的 TEM 图。从图中可看出, 样品已形成薄膜, 根据文献[12-14], 图中黑色部分为 Co 基固溶体相, 白色部分为 SiO₂ 相, 白色的 SiO₂ 相将 Co 基固溶体相隔断, 从而形成 Co 基固溶体颗粒, 测量颗粒尺寸发现 Co 基固溶体颗粒尺寸分布于 11.3~27.5 nm 范围内, 且平均颗粒尺寸为 19.6 nm, 通过微区衍射发现, CoCrPt-SiO₂ 薄膜为多晶, 但多晶衍射环不锐, 说明没有 Ru 为籽晶层制备得到的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜结晶度不高。

从图 6(b)中可知, 以厚度 30 nm Ru 为籽晶层制备得到的 Ru/CoCrPt-SiO₂ 双层薄膜也是由黑色的 Co 基固溶体相和白色的 SiO₂ 相组成, 白色的 SiO₂ 相将 Co 基固溶体相分隔, 与单层的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜相比, 该样品的 Co 基固溶体颗粒尺寸明显减小, 分布于 4.4~9.2 nm 范围内, 且平均颗粒尺寸为 6.9 nm。从而说明 Ru 籽晶层的结构对 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的结构有很大影响, 籽晶层的加入有利于 SiO₂ 对 Co 基固溶体的分隔, 从而限制 Co 基固溶体的晶粒尺寸, 最终减小磁畴大小, 提高磁记录密度。通过微区衍射发现, Ru(30 nm)/CoCrPt-SiO₂ 薄膜为多晶, 但多晶衍射环不锐。

随着 Ru 籽晶层厚度的增加, Ru/CoCrPt-SiO₂ 双层薄膜仍由两相结构构成, 且 SiO₂ 分散越来越均

匀, 当以厚度为 70 和 100 nm 的 Ru 为籽晶层, 制备得到的 Ru/CoCrPt-SiO₂ 双层薄膜中 Co 基固溶体的颗粒尺寸变化不大, 通过微区衍射(图 6(c)、(d))发现, Ru/CoCrPt-SiO₂ 双层薄膜中只出现 Ru 籽晶层的多晶衍射环, Ru(002)、(110)、(112)晶面的多晶衍射环明显, 且(002)晶面衍射环强度较高。随着 Ru 籽晶层厚度增加至 200 nm(图 6(e))时, 薄膜多晶衍射环更加明显, 但 SiO₂ 对 Co 基固溶体的分隔减弱, 无法统计 Co 基固溶体的颗粒尺寸。

总体而言, 当厚度低于 100 nm 时, Ru 籽晶层加入有利于 CoCrPt-SiO₂ 中 CoCrPt 铁磁颗粒的隔绝, 尤其当厚度在 70~100 nm 的范围内, CoCrPt-SiO₂ 薄膜能获得较好的铁磁颗粒隔绝。同时, Ru 籽晶层的厚度也对 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的晶粒尺寸及生长的择优取向有较大影响, 从样品的电子衍射花样可知, CoCrPt 呈现与 *c* 轴垂直于膜平面的 hcp 结构, 表明 Ru 的籽晶层有利于 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的垂直取向。

3 结论

通过研究 Ru 籽晶层对 CoCrPtSiO₂ 磁记录层薄膜的晶粒大小、表面粗糙度和微观形貌的影响, 得到以下结论:

(1) Ru 籽晶层对的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的微观结构起着重要的作用。当厚度低于 100 nm 时, Ru 籽晶层加入有利于 CoCrPt-SiO₂ 中 CoCrPt 铁磁颗粒的隔绝。

(2) Ru 籽晶层与 CoCrPt-SiO₂ 薄膜的晶粒度和粗糙度之间存在对应的关系, CoCrPt-SiO₂ 薄膜晶粒尺寸和表面粗糙度均随着 Ru 籽晶层厚度的增加而增加。

(3) 薄而粗糙的 Ru 籽晶层适合于高密度磁记录介质, 以厚度为 70 nm 的 Ru 为籽晶层制备得到的 CoCrPt-SiO₂ 薄膜表面粗糙度为 2.31 nm, 薄膜由黑色的 Co 基固溶体相和白色的 SiO₂ 相组成, 白色的 SiO₂ 相将 Co 基固溶体相分隔。Co 基固溶体颗粒尺寸分布于 4.4~9.2 nm 范围内, 且平均颗粒尺寸为 6.9 nm。

参考文献:

- [1] Onoue T, Asahi T, Kuramochi K, et al. CoCrPtTa and Co/Pd perpendicular magnetic recording media with amorphous underlayers[J]. IEEE Trans Magn, 2001, 37(6): 1592-1594.
- [2] Tang Y, Zhu J. Micromagnetics of percolated perpendicular medium for 1 Tb/in² and beyond[J]. IEEE Trans Magn, 2006, 42(8): 2360-2362.
- [3] Tofail S A, Rahman I Z, Rajman M A. Patterned nanostructured arrays for high density magnetic recording[J]. Appl Organometal Chem, 2001, 15(9): 373-378.
- [4] Ross C A, Smith Henry I, Savas T, et al. Fabrication of patterned media for high density magnetic storage[J]. J Vac Sci Technol B, 1999, 17(3): 3168-3178.
- [5] Piramanayagam S N, Srinivasan K. Recording media research for future hard disk drives[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(6): 485-494.
- [6] Park S H, Kim S O, Lee T D, et al. Effect of top Ru deposition pressure on magnetic and microstructural properties of CoCrPt-SiO₂ media in two-step Ru layer[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(8): 701-703.
- [7] Lee H S, Zhu J G, Laughlin D E. CoCrPt-SiO₂ granular-type longitudinal media on Ru underlayer for sputtered tape applications[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(7): 545-547.
- [8] Hirayama Y, Tamai I, Takekuma I, et al. Role of underlayer for segregated structure formation of CoCrPt-SiO₂ granular thin film[C]. Journal of Physics: Conference Series, US: IOP Publishing, 2009, 165(1): 12-33.
- [9] Srinivasan K, Piramanayagam S N. Piramanayagam enhanced heteroepitaxial growth of CoCrPt-SiO₂ perpendicular magnetic recording media on optimized Ru intermediate layers[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(02): 3909-3913.
- [10] 张俊敏, 管伟明, 李艳琼, 等. Ru 非磁性中间层的制备及其结构研究[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 38-42.
Zhang Junmin, Guan Weiming, Li Yanqiong, et al. Preparation and characterization of Ru film for non-magnetic intermediate layer[J]. Precious Metals, 2012, 33(4): 38-42.
- [11] 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.
- [12] Piramanayagam S N. Effect of seed layers on the textured growth of Pd/Ru intermediate layers for perpendicular recording media[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 312(2): 476-479.
- [13] Xiao C T, Inaba Y, Shimatsu T, et al. Microstructure, magnetic properties and their seed layer thickness dependences of granular CoCrPt-SiO₂ perpendicular recording media[J]. Solid State Communications, 2007, 144(8): 58-60.
- [14] Matsuo 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(9): 3000-3003.