论文

Cr 缓冲层对 SmCo/Cu 薄膜结构及形貌的影响

方庆清^{①②*}, 张启平^{①②}, 王伟娜^{①②}, 李金光^{①②}, 张瀚铭^{①②}, 丁琼琼^{①②}, 吕庆荣^{①②}, 刘艳美^{①②}, 王璨^{①②}

① 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039;

② 安徽大学光电信息获取与控制教育部重点实验室, 合肥 230039

*联系人, E-mail: physfangqq@126.com

收稿日期: 2012-02-19; 接受日期: 2012-10-23

教育部高等学校博士学科点专项科研基金(编号: 20093401110004)和安徽省教育厅重点科研基金(编号: 20110114177)资助项目

摘要 研究了不同厚度 SmCo 薄膜的结构以及 Cr 缓冲层对 SmCo/Cu 薄膜结构、形貌及性能的影响. 结果表明, 对于较厚的 SmCo 薄膜, 延长退火时间可有效提高样品的结晶度; Cr 缓冲层能够提高样品表面的平整度, 降低 SmCo 平均晶粒尺寸, 增强 SmCo(002)衍射峰与 Cu(111)衍射峰强度之比(R), 从而提高样品的磁性能. 同时发现, SmCo/Cu 薄膜的磁性能可以通过调节 Cr 缓冲层厚度进一步得到优化, 其中通过调控缓冲层厚度提高 R 值, 形成 Cu(111)与 SmCo(002)织构, 是提高 SmCo₅/Cu 薄膜磁性的关键所在.

关键词 SmCo 薄膜, 缓冲层, 织构, 形貌**PACS:** 68.37.Hk, 75.50.Vv, 75.70.-i, 81.15.-z**doi:** 10.1360/132012-157

SmCo 稀土永磁材料因其优异的磁性能而受到广泛关注. 高居里温度(T_C)以及良好的抗腐蚀性能(与 CoCr 合金相当)使得 SmCo 在高温以及其他特殊环境中也有良好的应用前景^[1]. 近来, 许多学者通过物理和化学方法制得了 SmCo 薄膜^[2–5]. 在高性能 SmCo 薄膜的制备过程中, 衬底材料以及沉积温度是非常重要的因素^[6]. Ohtake 等人^[7]用分子束外延法在 Cu 衬底上制备了 SmCo 的垂直各向异性膜, 并通过高能电子衍射法研究了 SmCo 薄膜的生长方式. Sayama 等人^[8]用直流磁控溅射法在 Cu 衬底上制备出垂直各向异性的 SmCo 薄膜, 并且研究了 Cu 底层厚度对 SmCo 结构及性能的影响. 对于 SmCo 薄膜而言,

磁性层厚度、沉积温度以及晶粒的尺寸都会影响其结构及性能^[9,10]. Zhang 等人^[11]报道了钽(Ta)种子层可以降低 Cu 层的不平整度, 提高 SmCo/Cu 薄膜的矫顽力. Kato 等人^[9]的研究表明钌(Ru)层也能细化 Cu 层的晶粒, 从而获得高度织构化的 SmCo 薄膜.

本文采用铬(Cr)作为 SmCo/Cu 薄膜的缓冲层, 就不同厚度 SmCo 薄膜的结构以及 Cr 层对 SmCo 磁性层结构、形貌及性能的影响进行了深入研究. 研究发现, 加入 Cr 层之后, 促进了薄膜晶粒细化, 样品的矫顽力得到了改善, 当 Cr 层厚度控制在 3 nm 时, 垂直膜面矫顽力 $H_{C\perp}$ 可控制在 850 Oe(1 Oe=79.577 A/m)左右, 适合于垂直磁记录材料的应用.

引用格式: 方庆清, 张启平, 王伟娜, 等. Cr 缓冲层对 SmCo/Cu 薄膜结构及形貌的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 48–53
Fang Q Q, Zhang Q P, Wang W N, et al. Effects of Cr buffer layer on the structure and orphology of SmCo/Cu thin films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 48–53, doi: 10.1360/132012-157

1 实验研究

样品的制备采用纯度为 99.99% 的 Sm, Co, Cu 和 Cr 金属靶材. 采用脉冲激光沉积法(PLD)在玻璃衬底上制备 SmCo (30 nm)/Cu/Cr (0, 1, 2, 3, 5 nm) 和 SmCo (25, 30, 45, 60 nm)/Cu/Cr (3 nm) 薄膜, 所有样品中 Cu 底层厚度均为 100 nm. 靶材与基片距离 $d=50$ mm, 激光能量 $E_{\text{pulse}}=190$ mJ/pulse, 频率 $f=8$ Hz, 本底真空 $P=2.0\times 10^{-4}$ Pa. 为了制备的薄膜均匀, 将靶托和基托转速设定为 6 r/min. 制备的样品再经过高真空退火, 退火温度为 620°C.

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析薄膜的织构, X 射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.15418$ nm. 薄膜的磁性能采用振动样品磁强计(VSM)来表征, 薄膜的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)来观察.

2 实验结果和分析

为了研究 Cr 缓冲层对 SmCo/Cu 薄膜结构的影响, 我们测试了 SmCo (30 nm)/Cu 和 SmCo (30 nm)/Cu/Cr (3 nm) 薄膜的 X 射线衍射图谱, 如图 1 所示. 两样品的 XRD 图在均出现 Cu 的(111)和(200)衍射峰, 并且 Cu(111)峰强于 Cu(200). 在 20° – 80° 的扫描范围内仅仅发现了 SmCo_5 的(002)峰. 对比图 1(a)和(b)可以看到, 在 Cu 底层下加入 3 nm Cr 缓冲层后, Cu 的(111)峰和 SmCo_5 (002)衍射峰强度都得到了提高. 我们认为 Cr 层促进了 Cu 的晶化, 进一步增强了 SmCo 膜的

图 1 样品(a) SmCo(30 nm)/Cu 和(b)SmCo(30 nm)/Cu/Cr (3 nm)的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of (a) SmCo(30 nm)/Cu and (b) SmCo(30 nm)/Cu/Cr(3 nm) thin films.

结晶度. 这与 Morisako 等人^[12]的研究结果一致.

我们用扫描电子显微镜(SEM)观察了 SmCo(x nm)/Cu/Cr(y nm) 薄膜的形貌, 如图 2(a)–(d)所示. 图 2(a)–(c)中样品退火时间(t_A)是 30 min, 图 2(d)中样品退火 45 min. 图 2(a)和(b)中的薄膜样品表面平整, 平均晶粒大小分别为 25 nm 和 20 nm 左右. 这比 Speliotis 等人^[13]在 450°C 制备的 SmCo/Cr 晶粒尺寸(100–400 nm)要小的多, 表明 Cu 底层比 Cr 底层上制得的 SmCo 薄膜晶粒尺寸小, 这有利于提高磁存储材料的信噪比(SNR)^[4]. 3 nm Cr 缓冲层相比于 1 nm 的 Cr 更加降低了 SmCo 的晶粒尺寸, 这意味着 Cr 层抑制了晶粒的长大, 降低了薄膜的不平整度, 促进了 SmCo 相的生长与晶化. 这与 Morisako 等人^[14]的研究结果一致. 随着 SmCo 磁性层厚度增加到 60 nm, 在图 2(c)和(d)中的薄膜表面不再平整, 这可能是由于随着薄膜厚度的增加, 样品中的应力增加的缘故. 将图 2(c)中样品的退火时间从 30 min 增加到图 2(d)中的 45 min, 可以看出图 2(d)中膜面相较于图 2(c)平整度得到了提高, 这与后面即将讨论的 XRD 结果是一致的.

图 3 给出 Cr 缓冲层厚度为 3 nm, SmCo 厚度分别为 25, 45 和 60 nm SmCo/Cu/Cr 的 XRD 图谱. 图 3(1)–(3)样品退火时间为 30 min, 图 3(4)样品退火时间为 45 min. 图 3(1)中样品的磁性层较薄, Cu(111)峰最强, 并且还出现 Cu(200)和(220)的衍射峰. 从图 3(1)–(3), 随着磁性层厚度增加, 薄膜的 Cu(111)峰和 SmCo 的(002)峰强减弱. 说明磁性层的厚度不仅对 SmCo 的结构有影响, 同时还会影响到 Cu 层的结构. SmCo 膜厚度增加至 60 nm 时, 在退火条件未改变的情况下, 其 XRD 图谱如图 3(3). 可以看出, Cu 和 SmCo 的衍射峰都变得很弱. 图 4 所给出的该样品的 SEM 图谱显示, 薄膜晶粒分散不均匀, A 区域样品部分晶化, 平均尺寸约为 20 nm. 然而 B 区域出现 SmCo 的团簇(图中箭头标出), 图 4(b)所示的是其中一个团簇的放大图. 这种现象表明, 磁性层厚度增加不仅对 SmCo 薄膜的结构有影响, 而且影响薄膜晶粒的晶化程度, 导致薄膜结晶的非均匀性增强, 造成不同微区内的结晶质量出现差异. 产生这种现象的主要原因是由于在退火温度未提高的情况下, 增厚的磁性层的晶粒未得到充分的生长. 为了证明这个看法, 我们将 60 nm 厚度的 SmCo 薄膜退火时间延长至 45 min, 并测量了 XRD 衍射谱, 如图 3(4)所示. 可以看出 SmCo_5 的(002)衍射峰明显增强. 我们认为, 这是由于随着

图 2 SmCo(x nm)/Cu/Cr(y nm)薄膜的 SEM 图

(a) $x=30$, $y=1$, $t_A=30$ min; (b) $x=30$, $y=3$, $t_A=30$ min; (c) $x=60$, $y=3$, $t_A=30$ min; (d) $x=60$, $y=3$, $t_A=45$ min

Figure 2 SEM spectra of SmCo(x nm)/Cu/Cr(y nm) films. (a) $x=30$, $y=1$, $t_A=30$ min; (b) $x=30$, $y=3$, $t_A=30$ min; (c) $x=60$, $y=3$, $t_A=30$ min; (d) $x=60$, $y=3$, $t_A=45$ min.

图 3 不同厚度 SmCo 薄膜的 XRD 图谱

$T=620^{\circ}\text{C}$, (1)–(3) $t_A=30$ min; (4) $t_A=45$ min

Figure 3 XRD patterns of SmCo thin films with different thickness, with $T=620^{\circ}\text{C}$, (1)–(3) $t_A=30$ min; (4) $t_A=45$ min.

退火时间延长, 图 4 中的团聚扩散开来, 提高了样品的结晶度, 图 2(d)的形貌图证明了这点. Singh 等人^[15]的研究表明, PLD 法制备 SmCo 薄膜中, 低的沉积速

图 4 SmCo(60 nm)/Cu/Cr(3 nm)薄膜退火 30 min (a) SEM 形貌图和 (b) 一个放大的团簇

Figure 4 SEM spectra of (a) SmCo(60 nm)/Cu/Cr(3 nm) film annealing 30 minutes and (b) a magnified cluster.

率也有利于 SmCo 相的形成, 这是由于在低的沉积速率下, 样品中局部成分在两束脉冲激光之间有更长的时间形成 SmCo 相. 这与我们的研究结果相符, 表明退火时间的长短对样品的结晶度有很大影响.

图 5 所示的是 SmCo(30 nm)/Cu 及 SmCo(30 nm)/Cu/Cr(3 nm) 薄膜的磁滞回线. 可以看出, 添加 3 nm Cr 缓冲层之后, SmCo 薄膜的矫顽力有很大改变. 平行膜面方向的矫顽力 $H_{c\parallel}$ 由样品 600 Oe 增大到 1600 Oe, 垂直膜面方向的矫顽力 $H_{c\perp}$ 由 540 Oe 增大至 850 Oe. 我们认为这与磁性层晶粒的细化是密切相关的. 在 SmCo 晶粒细化过后, 单位体积内畴壁位移的钉扎点增多, 容易形成磁化过程中的反磁化成核和生长. 同时, 钉扎点的增多也有利于增大畴壁位移过程中的阻尼, 都有利于提高矫顽力^[16-20].

近年来, 一些工作报道了 Cr 层厚度对 SmCo/Cr 薄膜磁性能的影响^[21,22], 我们通过实验研究了 Cr 缓冲层厚度对 SmCo/Cu 薄膜磁性和结构的影响, 如图 6(a)和(b)所示. 图 6(a)给出了不同 Cr 缓冲层厚度 y 的 SmCo/Cu/Cr(y) 在垂直膜面方向磁化下的磁滞回线,

图 5 样品(a) SmCo(30 nm)/Cu 和(b) SmCo(30 nm)/Cu/Cr(3 nm) 的磁滞回线

Figure 5 Hysteresis loops of (a) SmCo(30 nm)/Cu and (b) SmCo(30 nm)/Cu/Cr(3 nm) thin films.

图 6 不同 Cr 厚度缓冲层的 SmCo/Cu/Cr(y) 薄膜 M - H_c 曲线 (a) $y=1, 3, 5$ nm; (b) $y=5$ nm 时, SmCo/Cu/Cr(y) 薄膜的 XRD, $t_A=45$ min, 磁性层厚度 60 nm

Figure 6 M - H_c with the different thickness of Cr buffer layer in SmCo/Cu/Cr(y) films (a), $y=1, 3, 5$ nm; (b) XRD of SmCo/Cu/Cr(y) film when $y=5$ nm, $t_A=45$ min and the thickness of magnetic layer is 60 nm.

$y=1, 3, 5$ nm. 从图 6 中可以看出, 样品的矫顽力表现为先增大后减小的变化趋势, 其 $H_{c\perp}$ 随 y 的变化关系如图 7 所示. 当平行膜面方向磁化时, $H_{c\parallel} \sim y$ 也有类似的变化关系. 由图 7 可以看出, 矫顽力在上升阶段, 当 Cr 层厚度为 3 nm 时, SmCo 薄膜的垂直膜面矫顽力和面内矫顽力都达到最大值. 由上面图 2(a)和(b)给出的 SEM 图谱以及磁性分析可知, 随着 Cr 层厚度由 1 nm 增加至 3 nm, 磁性层平均晶粒尺寸由 25 nm 减小至 20 nm 左右, 从而导致矫顽力的增大. 因此, 我们认为在 $y=1-3$ nm 范围内, 矫顽力增大的主要原因来自于 Cr 层对 SmCo 晶粒的细化作用. 然而, 由于 Cr 是非磁性元素, 随着 Cr 层沉积时间的进一步增加, Cu 底层和 SmCo 磁性层的结构都有可能由于增厚的非磁性层的影响而遭到破坏, 从而导致磁性能(矫顽力和磁化强度)减小. 为了证实我们的看法, 我们对 $y=5$ nm 的样品进行了 XRD 测量, 如图 6(b)所示.

图7 SmCo(30 nm)/Cu/Cr 薄膜矫顽力与 Cr 缓冲层厚度之间的关系

Figure 7 Dependence of coercivity with the thickness of Cr buffer layer in SmCo(30 nm)/Cu/Cr films.

对比 $y=3$ nm 的图 3(d) 可以看到, SmCo(002) 衍射峰和 Cu(111) 衍射峰强度之比 R (文献[17]), 随着 Cr 层厚度的增加明显减小, 这意味着薄膜中的 Cu(111) 织构和 SmCo(002) 织构由于 Cr 层的增厚变差, 进而导致薄膜的磁性能减弱。不难看出, 对于加 Cu 底层的 SmCo

薄膜, 如果加镀 Cr 缓冲层, 有利于细化晶粒, 提高 SmCo 薄膜的 R 值, 增强其磁性。但是, 过量的 Cr 会影响薄膜 Cu(111) 晶面与 SmCo(002) 晶面的形成, 进而影响其磁性能。因此, 我们认为, 通过调控 Cr 缓冲层增强 SmCo(002) 和 Cu(111) 织构, 提高 R 值, 是采用缓冲层增强 SmCo 薄膜磁性的关键所在。这个结论, 对深化现有 SmCo 薄膜加镀缓冲层技术的研究具有科学意义。

3 结论

采用脉冲激光沉积法制备出 SmCo₅ 相结构并研究了制备工艺对 SmCo 薄膜结构、形貌以及性能的影响。研究表明, SmCo/Cu 薄膜的表面形貌与 Cr 缓冲层的厚度有很大关系。对于 SmCo/Cu 薄膜, 在 Cu 底层下引入 3 nm Cr 缓冲层可以明显地降低晶粒的尺寸, 增强 Cu(111) 与 SmCo(002) 织构, 提高样品的矫顽力。不同厚度 SmCo 薄膜的结构与退火时间有很大关系, 对于增厚的样品, 适当延长退火时间有助于 SmCo 的晶化。

参考文献

- 1 Nakano M, Yamaguchi K, Yanai T, et al. Change in the direction of anisotropy in PLD-fabricated Sm-Co thick film magnets. J Appl Phys, 2009, 105: 07A729
- 2 Neu V, Shaheen S A. Sputtered Sm-Co films: Microstructure and magnetic properties. J Appl Phys, 1999, 86: 7006–7009
- 3 Zhang L N, Hu J F, Chen J S, et al. Microstructure and magnetic properties studies of SmCo₅ thin films grown on MgO and glass substrates. J Magn Magn Mater, 2009, 321: 2643–2647
- 4 Takahashi Y K, Ohkubo T, Hono K. Microstructure and magnetic properties of SmCo₅ thin films deposited on Cu and Pt underlayers. J Appl Phys, 2006, 100: 053913
- 5 Chen J S, Zhang L N, Hu J F, et al. Highly textured SmCo₅ (001) thin film with high coercivity. J Appl Phys, 2008, 104: 093905
- 6 Sayama J, Asahi T, Mizutani K, et al. Newly developed SmCo₅ thin film with perpendicular magnetic anisotropy. J Phys D-Appl Phys, 2004, 37: L1–L4
- 7 Ohtake M, Nukaga Y, Kirino F, et al. Effects of substrate temperature and Cu underlayer thickness on the formation of SmCo₅ (0001) epitaxial thin films. J Appl Phys, 2010, 107: 09A706
- 8 Sayama J, Mizutani K, Asahi T, et al. Origin of perpendicular magnetic anisotropy of SmCo₅ thin films with Cu underlayer. J Magn Magn Mater, 2006, 301: 271–278
- 9 Kato I, Takei S, Liu X X, et al. The effects of underlayers for SmCo₅ thin films with perpendicular magnetic anisotropy. IEEE Trans Magn, 2006, 42: 2366–2368
- 10 Sayama J, Mizutani K, Asahi T, et al. Thin films of SmCo₅ with very high perpendicular magnetic anisotropy. Appl Phys Lett, 2004, 85: 5640–5642
- 11 Zhang L N, Hu J F, Chen J S, et al. Seed layer effect on texture and magnetic properties of SmCo₅ thin films. J Appl Phys, 2009, 105: 07A743
- 12 Morisako A, Kato I, Takei S, et al. Sm-Co films for high-density magnetic recording media. J Magn Magn Mater, 2006, 303: e274–e276
- 13 Speliotis T, Niarchos D. Microstructure and magnetic properties of SmCo films. J Magn Magn Mater, 2005, 290–291: 1195–1197

- 14 Morisako A, Liu X X. Sm-Co and Nd-Fe-B thin films with perpendicular anisotropy for high-density magnetic recording media. *J Magn Magn Mater*, 2006, 304: 46–50
- 15 Singh A, Tamm R, Neu V, et al. Epitaxial growth of highly coercive Sm-Co thin films using pulsed laser deposition. *J Appl Phys*, 2005, 97: 093902
- 16 Yang F, Liu W, Cui W B, et al. Thickness dependence of the magnetic properties of high-coercive Pr–Fe–B thin films with perpendicular magnetic anisotropy. *Physica B-Condensed Matter*, 2008, 403(19-20): 3631–3634
- 17 Zhao G P, Wang X L, Yang C, et al. Self-pinning: the dominant coercivity mechanism in exchange-coupled nanomagnets. *J Appl Phys*, 2007, 101: 09k102
- 18 Zhao G P, Zhang H W, Zhong Z Y, et al. Nucleation field, reversal mechanism and coercivity paradox in two-phased magnetic nanosystem. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2011, 54: 1249–1253
- 19 Zhao G P, Zhang H W, Feng Y P, et al. Nucleation or Pinning: Dominant coercivity mechanism in exchange-coupled permanent/composite magnets. *Comput Mater Sci*, 2008, 44: 122–126
- 20 Kronmüller H, Goll D. Micromagnetic analysis of pinning-hardened nanostructured nanocrystalline $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based alloys. *Scripta Mater*, 2002, 47: 545–550
- 21 Romero S A, Cornejo D R, Rhen F M, et al. Magnetic properties and underlayer thickness in SmCo/Cr films. *J Appl Phys*, 2000, 87: 6965–6967
- 22 Takei S, Morisako A, Matsumoto M. Effect of underlayer thickness on magnetic properties of SmCo film. *J Appl Phys*, 2000, 87: 6968–6970

Effects of Cr buffer layer on the structure and orphology of SmCo/Cu thin films

FANG QingQing^{1,2*}, ZHANG QiPing^{1,2}, WANG WeiNa^{1,2}, LI JinGuang^{1,2},
ZHANG HanMing^{1,2}, DING QiongQiong^{1,2}, LÜ QingRong^{1,2},
LIU YanMei^{1,2} & WANG Can^{1,2}

¹ School of Physics and Material Science, Anhui University, Hefei 230039, China;

² Key Laboratory of Opto-electronic Information Acquisition and Manipulation Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230039, China

In this paper, we investigated the structure of SmCo films with different thickness and the effects of Cr buffer layer on the structure and morphology of SmCo/Cu thin films. Our data revealed that the degree of crystallization can be improved by prolonging the annealing time for thicker SmCo film. We also found that the surface roughness and the average grain size of SmCo can be decreased, as well as the intensity ratio (R) of SmCo(002) and Cu(111) reflection peaks be increased by adding Cr layer, consequently, the magnetic properties are enhanced. We concluded that the magnetic properties of SmCo/Cu films can be further optimized as varying the thickness of Cr buffer layers and increasing R values, in which, it is a crucial factor that the textile of Cu(111) and SmCo(002) was formed for SmCo/Cu alloy films.

SmCo film, buffer layer, textile, morphology

PACS: 68.37.Hk, 75.50.Vv, 75.70.-i, 81.15.-z

doi: 10.1360/132012-157