

磁泡石榴石外延膜磁参数漂移的 起因和抑制方法

孙绅太 徐祖恒 戴静籁 费柏梅

(中国科学院上海冶金研究所)

1981年1月31日收到

提 要

本文研究了磁泡石榴石外延膜磁参数漂移的起因和抑制方法。我们认为石榴石外延膜磁参数漂移的主要起因是过饱和熔体的非自发生成核和长大,并利用熔体营养料的有效浓度 $R_{\text{eff}} = R_s - R_n - R_e$ 予以解释。外延过程熔体营养料浓度的消耗是 $R_n + R_e$, 而且 R_n 比 R_e 对石榴石外延膜磁参数的影响大得多。在回温控制过程中 $R_n = 0$, 其熔体是相对稳定的。衬底的搅拌可加速熔体的非自发生成核和长大。

一、引 言

磁泡器件需要大量高质量的石榴石外延膜,其磁参数须在额定范围之内。实验表明,以相同的生长温度 T_g 和生长时间 t_g 从同一熔体中多次外延时,石榴石外延膜的磁参数将逐次漂移。Hewitt^[1] 等首先提出以逐次递降 T_g 和递增 t_g 的技术抑制外延膜磁参数的漂移。随后, Kasai^[2,3] 和 Bonner^[4] 以衬底的旋转速率、Smith^[5,6] 和 Imamura^[7] 以重新加热熔体的技术抑制这种漂移。Stein^[8], Kasai^[2,3] 和 Jindal^[9] 采用添加料的方法实现各周期期间外延膜磁参数的重复。Hewitt 等认为外延膜磁参数漂移的主要起因是外延膜消耗的熔体营养料导致熔体饱和温度 T_s 的降低^[1-3,8,9]。然而,他们对熔体营养料消耗的解释是不全面的。Smith 认为在 T_g 下熔体营养料的沉淀或偏析是外延膜磁参数漂移的主要原因,但没有给出实验数据来阐明这些机理。本文研究了熔体重新加热和周期性添加料对提高石榴石外延膜磁参数重复性的作用;讨论了外延膜磁参数漂移的起因和抑制方法,利用熔体营养料有效浓度的概念给以解释。

二、实 验 过 程

磁泡石榴石外延膜采用在过冷熔体中水平浸渍技术生长在 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 衬底上^[10]。GGG 衬底用刚玉粉研磨并用 SiO_2 胶体抛光。熔体的化学组分列于表1。

各种氧化物混匀后,加热至 1150°C 保温四小时使之均匀化。而后炉冷至外延生长温度 $T_g = 868 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。衬底在熔体液面之上预热约10分钟。外延生长时间 t_g 依据外延膜的生长速率 V_g 和所需膜厚 h 来确定。衬底的旋转速率 $N = 192$ 转/分。外延膜经热

表 1 熔体的化学组分(单位: 克)

Y_2O_3	1.2833	Ga_2O_3	4.9994
Sm_2O_3	0.3703	PbO	434.2228
Fe_2O_3	26.9190	B_2O_3	8.6844

稀硝酸除去残留熔体, 用光干涉法测量膜厚 h , 以确定薄膜的生长速率 V_g . 按 Fowles^[11] 方法测量条畴周期 P , 以确定材料特征长度 l . 外延膜的化学组分用离子束卢瑟福背散射沟道效应方法分析^[12].

熔体饱和温度 T_s 的测定取有膜的生长温度和无膜的实验温度之平均值. 有膜和无膜的温度相差 2°C .

三、结果和讨论

在营养料中各种氧化物的配比确定之后, 石榴石外延膜的磁参数主要取决于熔体的浓度 R_i 、衬底的旋转速率 N 和过饱和熔体的过冷度 $\Delta T = T_s - T_g$.

为讨论方便, 引用 Blank^[13] 所定义的熔体组分的克分子比

$$R_1 = \frac{Fe_2O_3}{\Sigma Ln_2O_3}, \quad (1)$$

$$R_2 = \frac{Fe_2O_3}{Ga_2O_3}, \quad (2)$$

$$R_3 = \frac{PbO}{B_2O_3}, \quad (3)$$

$$R_4 = \frac{\Sigma Ln_2O_3 + Fe_2O_3 + Ga_2O_3}{\Sigma Ln_2O_3 + Fe_2O_3 + Ga_2O_3 + PbO + B_2O_3}, \quad (4)$$

R_i 是熔体营养料浓度的克分子分数的表示形式.

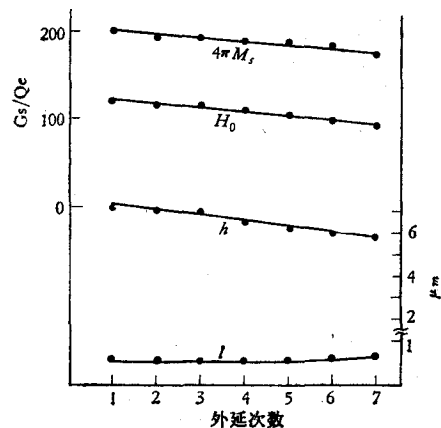


图 1 恒温外延膜磁参数的漂移

1. 恒温外延

实验表明, 在 $(T_g)_n = (T_g)_{n-1} = 868^\circ\text{C}$ 和 $(t_g)_n = (t_g)_{n-1} = 15$ 分钟相同的条件下恒温外延 (n 代表外延次数), 外延膜的 l 值随外延次数的增多而增大, 而 h 、饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 和磁泡破灭场 H_0 均逐次减小, 如图 1 所示. 这种现象说明恒温外延的石榴石膜其磁参数随外延次数逐片漂移.

2. 外延膜磁参数漂移的控制

降温控制 每外延一片后, 采用 $(T_g)_n =$

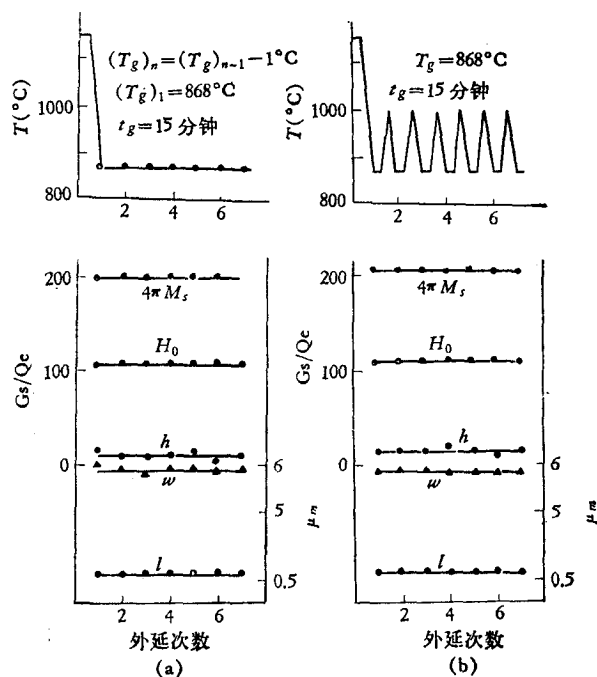
$(T_g)_{n-1} - 1^\circ\text{C}$ 和 $(t_g)_n = (t_g)_{n-1}$ 的工艺外延, 类同文献 [1], 各次外延膜的磁参数重复在额定范围之内, 如图 2(a).

回温控制 每外延一片后, 将熔体重新加热至 1000°C , 随即炉冷至 T_g , 采用 $(T_g)_n = (T_g)_{n-1}$ 和 $(t_g)_n = (t_g)_{n-1}$ 的条件外延, 类同文献 [5], 各次外延膜的磁参数亦重复在额定范围之内, 如图 2(b).

比较图 2(a) 和 2(b) 的结果可知, 虽然两者外延生长条件不同, 但外延膜的磁参数彼此一致. 必须指出, 两种实验的第七片, 生长温度 T_g 相差 6°C . 显然, 回温控制的实验结果与 Hewitt 等的解释有矛盾. 因为熔体重新加热不能恢复由外延膜消耗的营养料而降低的熔体 T_s . 因此, 我们认为外延膜消耗的营养料不是引起外延膜磁参数漂移的主要原因.

比较回温控制(图 2(b))和恒温外延(图 1)的结果可知, 两者的 T_g 和 t_g 相同, 但实验数据不同. 这些结果说明在恒温外延过程中过冷的熔体随外延次数的增多而渐次衰变. 回温控制则无此现象.

对熔体的衰变可作如下解释: 从热力学观点来看, 过冷的熔体是亚稳状态. 坩埚壁和熔体中的夹杂物均可导致石榴石的非自发成核. 由于原料较纯, 则石榴石的非自发成核主要是坩埚壁引起的. Davies 指出, 石榴石成核一经发生, 熔体衰变过程就开始^[14]. 据此, 我们认为外延膜磁参数漂移的起因主要是过饱和和熔体的石榴石非自发成核和长大导致熔体的衰变.



(a) 降温控制的磁参数 (b) 回温控制的磁参数

图 2

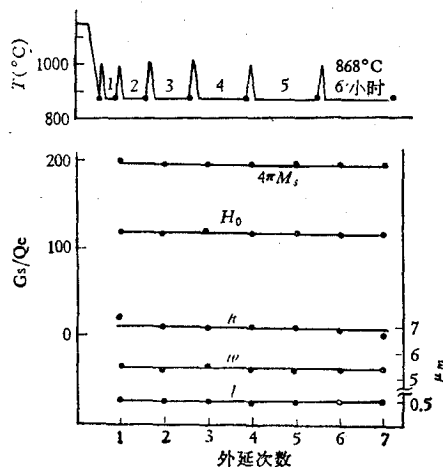


图 3 回温控制熔体的相对稳定性

实验表明, 回温控制的熔体在 T_g 保温是相对稳定的, 至少在 T_g 保温六小时是如此.

3. 回温控制的熔体随时间的相对稳定性

我们给出回温控制并在 T_g 下不同保温时间的实验结果. 由图 3 可知, 外延后将熔体加热至 1000°C 并炉冷至 T_g 保温, 保温时间逐次递增一小时, 外延膜的磁参数亦重复.

这一结果说明回温控制可以消除熔体的衰变。

如上所述,恒温外延的熔体在 T_g 下是不稳定的。由此可知,在恒温外延过程中熔体的衰变与衬底在熔体中的搅拌有关,即衬底的搅拌可加速熔体的石榴石非自发成核和长大。这与 Davies 的实验结果相一致^[11]。

4. 恒温外延的熔体随时间的衰变

在图 4(a) 中,我们给出恒温外延并在 T_g 下不同保温时间的实验结果。每外延一片保温时间递增一小时。第七片外延后,采用回温控制,所得实验结果如图 4(b)。

比较图 4(a) 和图 1 的数据可知,随着熔体在 T_g 保温时间的增长,恒温外延膜磁参数的漂移尤为显著,即恒温外延的熔体在 T_g 保温,熔体的衰变更甚。

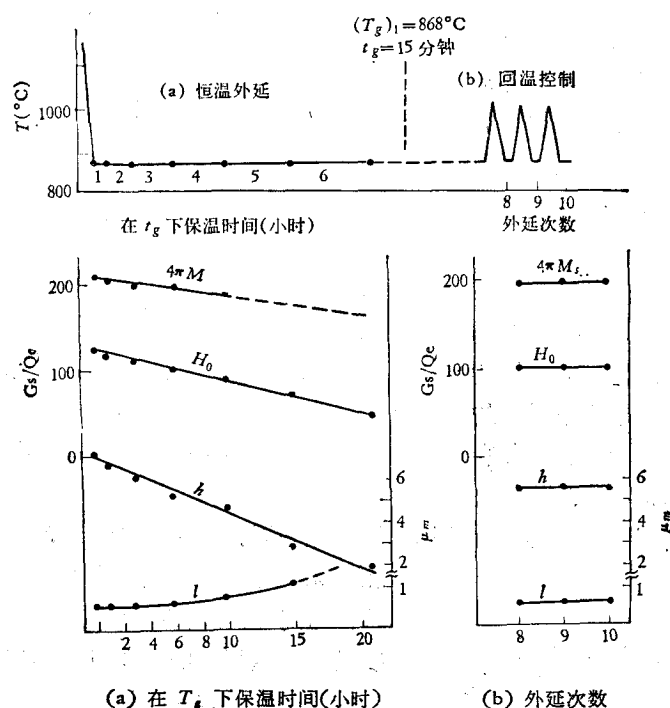


图 4 恒温外延熔体随时间的衰变

图 4(b) 的结果说明,恒温外延的熔体在 T_g 下长时间保温,使用回温控制仅能部分地消除熔体的衰变。外延膜的磁参数虽可重复,但其值不能恢复到原始的额定值。实验表明,欲消除熔体长时间衰变的影响,则熔体的重新加热需更高的温度和更长的保温时间。

5. 不同外延过程熔体的 T_g 变化

为进一步证实外延膜磁参数的漂移起因于过饱和和熔体的非自发成核和长大导致熔体的衰变,我们测量了不同外延过程熔体饱和温度 T_g 的变化。

恒温外延 图 5 是恒温外延的熔体在 T_g 下 T_g 随搅拌时间的变化。每测一 T_g 点后,熔体仍降至 T_g 搅拌(用绕有铂丝的支架),搅拌时间逐次递增一小时。

由图 5 可知, 熔体的 T_i 随搅拌时间的增长而呈线性下降. 实验中助熔剂的挥发有两种作用. 一方面 PbO 挥发使 R_4 增大, T_i 升高; 另一方面, PbO 挥发又使 R_3 减小, T_i 降低^[2]. 但 PbO 挥发的净结果是 T_i 值升高^[3]. 所以, 图 5 所示的 T_i 降低不是由于助熔剂挥发引起的. 另外, 测量熔体的 T_i 时外延膜极薄. 按图 2(b) 的结果, 如此薄的外延膜所消耗的营养料不足以引起熔体 T_i 的明显变化. 所以, 熔体 T_i 的降低只能归因于过饱和和熔体的石榴石非自发生成核和长大所消耗的营养料. 由此可知, 与熔体性质有密切关系的是它的组分, 即浓度. 因此, 我们认为石榴石外延膜磁参数漂移的起因是熔体营养料有效浓度的降低. 显然, 熔体营养料的有效浓度为:

$$R_{\text{eff}} = R_4 - R_n - R_e, \quad (5)$$

式中 R_4 是营养料的原始浓度; R_n 是石榴石非自发生成核和长大消耗的营养料浓度; R_e 是外延膜消耗的营养料浓度.

R_e 是外延过程必须消耗的, 且随外延次数的增多而增大. R_n 是不参加外延反应的. 按 (5) 式, 若在外延过程控制 $R_n = 0$, 则可使外延膜磁参数的漂移减至最小.

由图 2(a) 和 2(b) 可知, 两种实验的第七片, T_g 相差 6°C , 说明对外延膜磁参数漂移的影响 $R_n \gg R_e$.

熔体在 T_g 下累计搅拌六小时后, 升温至 1000°C 保温二小时再测 T_i , T_i 由 898°C 升高到 905°C , 如图 5. T_i 的回升说明熔体 T_i 的降低不是测定 T_i 时微量外延膜和助熔剂挥发引起的. T_i 值不能恢复到原始值, 说明熔体搅拌六小时成核长大的石榴石在 1000°C 保温二小时未能完全熔解. 比较图 4 和图 5 可知, 外延膜磁参数的漂移与熔体的 T_i 密切相关.

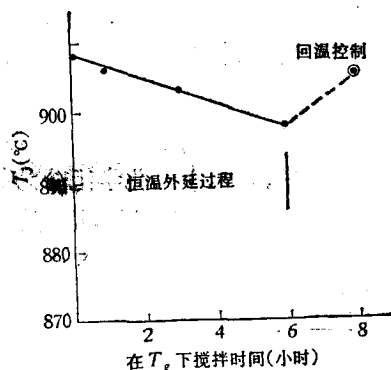


图 5

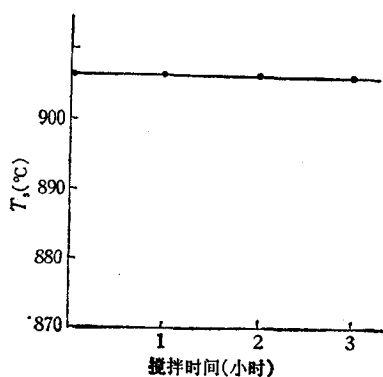


图 6

回温控制 图 6 是回温控制对熔体 T_i 的影响. 每测一 T_i 点后, 先降至 T_g 搅拌 15 分钟, 而后再升温至 1000°C 保温一小时, 依次测定各 T_i 点.

由图 6 可知, 回温控制的熔体 T_i 不随时间而变. T_i 值不变说明回温控制可消除外延过程引起的石榴石非自发生成核和长大, 即 $R_n = 0$. 因此, 对回温控制过程熔体营养料的有效浓度为

$$R_{\text{eff}} = R_4 - R_e. \quad (6)$$

根据 (5) 和 (6) 式可知, 降温控制的本质是降低 T_g 以抵消 R_n 的影响; 回温控制的本质是使

$R_n = 0$.

6. 周期性添加料

如上所述,外延过程中熔体营养料有 R_2 的消耗. 为避免熔体组分变化过多,我们采用周期性添加料,以补充助熔剂的挥发和熔体营养料的消耗. 添加料按下列原则:

(1) 熔体营养料主要是外延膜带走的; (2) 助熔剂的挥发主要是在高温均匀化期间(营养料的挥发量忽略不计). 在我们的实验中, 1150°C 保温四小时, 助熔剂的挥发量约 0.5 克; (3) 视外延片上残留熔体的组分与坩埚中熔体的组分相同, 添加料不予考虑.

熔体营养料的消耗按增重法计算,

$$\Delta W = W_2 - W_1, \quad (7)$$

ΔW 是外延膜重, W_2 是外延膜和衬底重, W_1 是衬底重.

经分析, 外延膜的化学组分为 $Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.8}Ga_{1.2}O_{12}$.

膜重 ΔW 和组分已知, 则可按化学反应方程计算各种氧化物的添加量.



按计算量和挥发量, 各氧化物的周期添加量列于表 2.

表 2 氧化物的周期添加量*(单位: 克)

Y_2O_3	0.0428	Ga_2O_3	0.0175
Sm_2O_3	0.0105	PbO	0.5
Fe_2O_3	0.0445	B_2O_3	0.01

* 每片外延膜重按 0.017 克计, 每周期是七片.

采用增重法计算膜重, 包括了外延片的周边薄膜, 这比按膜厚计算更准确.

用下列方法鉴别添加料是否正确. 当衬底的旋转速率和熔体的浓度确定, 一定的 ΔT 有相应的 V_g 和 l 值^[2]. 若添加料的量正确, 则不同周期外延膜磁参数的重复应为

$$\Delta V_g = (V_g)_n - (V_g)_{n-1} \simeq 0, \quad (9)$$

$$\Delta l = l_n - l_{n-1} \simeq 0. \quad (10)$$

(n 是周期数)

若 $\Delta V_g > 0$, 说明添加料的量大于营养料的消耗量. 若 $\Delta l > 0$ 或 $\Delta l < 0$, 则需调整添加料 Fe_2O_3 或 Ga_2O_3 的量.

按回温控制和表 2 的添加料, 各周期的外延膜磁参数重复, 说明添加料的计算是合理的. 在十五个周期中石榴石外延膜磁参数偏离额定值在 $\pm 4\%$ 之内的可达 85%.

四、结 论

1. 为使磁泡石榴石外延膜的磁参数重复在额定值范围之内, 除一般的降温控制法外, 我们采用回温控制法可以取得同样的效果, 进一步阐明了 Smith 的观点^[5]. 回温控制法的优点是保持熔体过饱和度的稳定. 这对研究外延生长动力学和提高外延膜质量是重

要的。

2. 依据恒温外延熔体的 T , 随时间而变和回温控制熔体的 T , 不随时间而变, 我们认为外延膜磁参数漂移的起因主要是过饱和熔体的石榴石非自发成核和长大。因此, 熔体营养料的有效浓度可表达为 $R_{\text{eff}} = R_i - R_n - R_c$ 。外延过程熔体营养料浓度的消耗为 $R_n + R_c$ 。而且 R_n 比 R_c 对外延膜磁参数漂移的影响大得多。在回温控制过程中 $R_n = 0$, 其熔体是相对稳定的。衬底的搅拌可加速熔体的石榴石非自发成核和长大。回温控制的本质是使 $R_n = 0$; 降温控制的本质是降低 T , 以补偿 R_n 的影响。

3. 根据外延膜重量和组分, 计算并补充一个周期所消耗的营养料, 使熔体的组分和 T , 恢复到原始值。实验结果表明, 按回温控制和计算的添加料, 各周期的外延膜磁参数重复。在十五个周期中外延膜磁参数偏离额定值在 $\pm 4\%$ 之内的可达 85%。

本工作承蒙复旦大学静电加速器实验室分析外延膜的化学组分, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] B. S. Hewitt *et al.*, *IEEE Trans. on Mag.*, MAG-9(1973), 366
- [2] T. Kasai *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 10(1975), 807
- [3] T. Kasai *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 12(1977), 503.
- [4] W. A. Bonner, *Mat. Res. Bull.*, 9(1974), 885.
- [5] A. B. Smith *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, 10 Pt. 1(1973), 309.
- [6] A. B. Smith *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 10(1975), 303.
- [7] Y. Imamura, *Japan. J. Appl. Phys.*, 14(1975), 1393.
- [8] B. F. Stein, *AIP Conf. Proc.*, 18 Pt. 1(1974), 48.
- [9] B. K. Jindal, *Mat. Res. Bull.*, 12(1977), 1123.
- [10] H. J. Levinstein *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 19(1971), 486.
- [11] D. C. Fowles *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, 5 Pt. 1(1972), 240.
- [12] W. K. Chu *et al.*, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, N. Y., (1978).
- [13] S. L. Blank *et al.*, *J. Crystal Growth*, 17(1972), 302.
- [14] J. E. Davies *et al.*, *J. Crystal Growth*, 30(1975), 295.