

# 液相外延 $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ 石榴石单晶 薄膜的 X 射线双晶衍射仪研究

田亮光 刘湘林 许顺生  
中国科学院上海冶金研究所

韩 效 溪  
上海交通大学应用物理系

1988 年 12 月 30 日收到

本文用 X 射线双晶衍射仪和光学偏光显微镜对不同液相外延温度生长的  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  石榴石单晶薄膜进行了研究。发现随着生长温度的下降,薄膜的点阵常数增加,比法拉第旋转角  $\theta_F$  增大。同时发现液相外延单晶石榴石薄膜是由点阵常数或取向略有差别的两层组成。当薄膜的晶格失配大于  $10^{-3}$  时薄膜将破裂。

## 一、引 言

X 射线双晶衍射仪对于研究液相外延的单晶薄膜无疑是非常有效的手段,它不仅可测量单晶薄膜的完整性,薄膜与基底的失配度,而且能分别研究薄膜和基底的情况,对样品没有损伤。因此,在过去的几十年中得到了广泛的应用。X 射线双晶衍射仪在应用中常采用两种实验方式,即 X 射线双晶摆动曲线和 X 射线双晶形貌。把这两种方式结合起来进行综合考虑,能得到晶体结构方面的很多信息。 $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  单晶薄膜是新近发展起来的石榴石磁光材料,用液相外延生长的这种单晶薄膜具有大的法拉第旋转,适中的光吸收系数和低的  $4\pi M_s$ , 故适用于光调制器、光存储器、光偏转器和光集成器件等磁光器件<sup>[1]</sup>。

本文用 X 射线双晶衍射仪和偏光显微镜相结合的方法对  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  单晶薄膜进行了研究,得到一些结果,对改善生长工艺有一定的意义。

## 二、实 验

### 1. 样品的制备

样品的制备是用等温浸渍液相外延法,基底为  $\langle 111 \rangle$  取向的  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) 单晶。样品的配料成份见表 1。将配料称取 400g, 于  $1100^\circ\text{C}$  的温度下均匀化 6h。外延温度  $T$  为  $770-720^\circ\text{C}$ , 每外延一片后温度回升到  $1000^\circ\text{C}$  以消除熔液中的石榴石自发成核。同时旧料重熔前应补足上次外延消耗的石榴石氧化物及氧化铅的挥发量。石榴石氧化物耗

表 1 样品配料百分数

氧化物	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TmO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
wt%	27.60	0.36	5.05	0.85	66.11

料以 Bi<sub>0.8</sub>Tm<sub>2.42</sub>Pb<sub>0.07</sub>Fe<sub>3.76</sub>Ga<sub>0.95</sub>O<sub>12</sub> 的分子式计算, 400g 熔料于 1100°C 均匀化时 PbO 的挥发量按 30.4mg/h 计算。

## 2. 实验

按不同的目的, X 射线双晶衍射仪采用不同的排列。在做外延层的失配时, 用 ( $n$ ,  $-n$ ) 排列, 第一晶体用 GGG 晶体的(444)衍射, CuK $\alpha_1$ 。做双晶形貌时, 用 ( $n$ ,  $-m$ ) 排列, 第一晶体用 Si(400) 衍射, 第二晶体用样品的(842)衍射, Fe K $\alpha$ 。

## 三、实验结果与讨论

### 1. 液相外延温度的影响

图 1 为液相外延温度与薄膜点阵常数之间的关系。由图 1 可见, 随着液相外延温度  $T$  的下降, 薄膜的点阵常数  $a_f$  增大。这一现象可作如下解释: 在晶体生长过程中, 由于

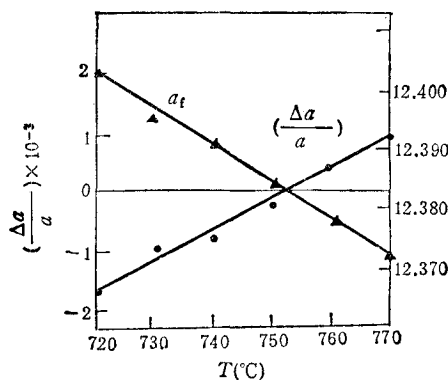


图 1 液相外延温度  $T$  与薄膜点阵常数  $a_f$  之间的关系  
 $a_f$  为无应力状态下薄膜的点阵常数

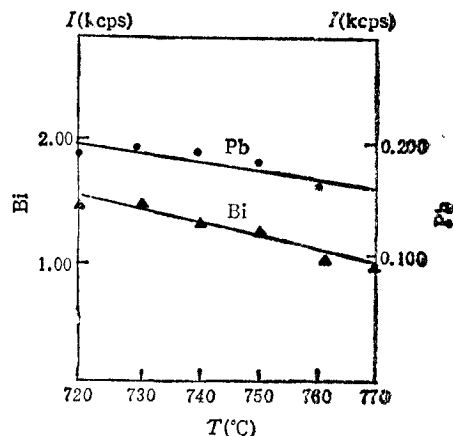


图 2 薄膜中 Pb 和 Bi 含量与液相外延温度  $T$  的关系  
Pb, Bi 含量在 VF-320 型 X 射线荧光分析仪上测量, 单位用 kcps 表示

Pb 和 Bi 离子半径大而很难进入外延薄膜中去占据一定的位置。但随着液相外延温度的下降, 溶液的过饱和度增大, 从而晶体的生长速度增加。因此使大离子半径的 Pb 和 Bi 离子来不及被排斥出去, 而有可能使薄膜中的 Pb 和 Bi 元素的含量增加。Glass<sup>[2]</sup> 曾作过计算, 在石榴石晶体中点阵常数随 Pb 元素含量的增加而急剧增加, 其关系为  $\Delta a = 0.013 \text{ \AA} / \text{wt} \%$ , 即 Pb 元素每增加百分之一, 晶体的点阵常数就增加 0.013 Å。为进一步证实我们样品点阵常数增加的真正原因, 我们又做了薄膜的元素分析。实验结果见图 2。由图 2

可见,随液相外延温度的下降,Pb和Bi元素的含量增加.这就证实了液相外延生长的单晶石榴石薄膜,点数随外延温度下降而增大的真正原因是由于Pb和Bi含量的增加所致.同时还发现,随着外延温度的下降,样品的比法拉第旋转角增大,如图3所示.这种现象可能是由于Pb和Bi元素含量增加所致.由于Pb和Bi为非磁性原子,二者的掺入,使得石榴石晶体中四面体的Fe—O键缩短,导致交换作用的增强,因此使得样品的比法拉第旋转角增大.其它实验也证明,在钇铁石榴石(YIG)中,掺入Bi元素后,会引起自旋波劲度系数的增大<sup>[3]</sup>.这也就说明我们的解释是合理的.由此可见在液相外延过程中,外延温度是一个重要的参数,这就要求我们选取适当的液相外延温度,使薄膜的晶格失配,比法拉第旋转达到谐调,同时,也可根据不同的要求,适当调节液相外延温度.

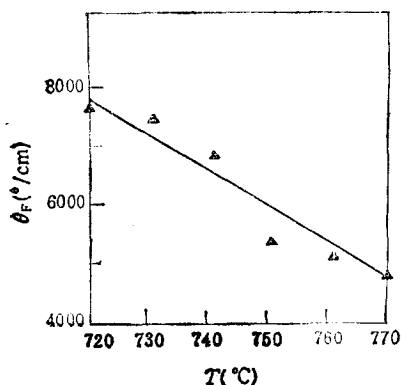


图3 比法拉第旋转角 $\theta_F$ 与液相外延温度 $T$ 的关系

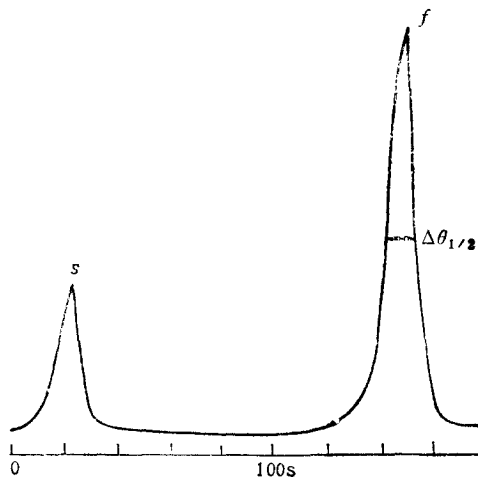


图4  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  样品X射线双晶摆动曲线 ( $n, -n$ ) 排列;  $s$  为基底峰;  $f$  为膜峰

## 2. 薄膜的完整性

图4为样品的X射线双晶摆动曲线。 $s$ 峰为基底的衍射峰， $f$ 峰为薄膜的衍射峰。其中膜峰的半峰宽  $\Delta\theta_{1/2} = 12.9\text{s}$ 。按X射线动力学衍射理论，假设晶体完整且无限厚，对样品的(444)衍射，其理论计算值  $\Delta\theta_{1/2} = 12.5\text{s}$ 。由此可见，液相外延生长的  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  单晶薄膜具有较高的完整性。图5(见图版I)。为该样品的磁畴照片，其形状为复杂的迷宫状。但在我们的研究过程中，也发现在石榴石单晶薄膜中存在很多缺陷，这些缺陷不仅影响着薄膜的晶体质量，而且对器件的磁学性能也有一定的影响，因此有必要对这些缺陷细致地研究。

1) 划痕 划痕是液相外延薄膜中常见的一种缺陷，常由于晶体的处理不当引起。在我们的样品中，有两种划痕：一种是薄膜表面的划痕，见图6(见图版I)。这种划痕在薄膜表面产生局部的应力，使薄膜的磁畴发生变化；另一种划痕是由于基底处理不当所产生。在基底的处理过程中，处理不当会在基底上产生划痕。在液相外延过程中，基底的任何缺陷都能如实地外延到薄膜上。图7(见图版I)中箭头所示为由于基底上的划痕外延到薄膜中，使磁畴发生了变化。

2) 薄膜的断裂 图 8 (见图版 I) 为所用样品薄膜的 X 射线双晶形貌图。图中可看出薄膜发生了断裂。此时, 薄膜的晶格失配度  $\left(\frac{a_s - a_f}{a_s}\right)$  为  $1.9 \times 10^{-3}$ ,  $a_s$  为基底的点阵常数,  $a_f$  为薄膜的点阵常数。当薄膜的点阵常数小于基底的点阵常数时, 薄膜将受到一张应力, 当这应力大到一定值时, 薄膜必然断裂来释放应力。对  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  石榴石单晶薄膜来讲, 晶格失配度不能大于  $10^{-3}$  的数量级, 否则薄膜将破裂。薄膜的断裂大大影响着薄膜的磁学性能。图 9 (见图版 II) 为薄膜断裂样品的磁畴照片。由图可明显看出, 由于薄膜的断裂, 产生了不同的应力分布, 有的地方应力大, 有的地方应力小, 且应力的方向也不同, 因此使薄膜的磁畴发生了很大的变化。

3) 薄膜的弯曲 由于应力的存在, 使薄膜发生了弯曲。当薄膜的点阵常数大于基底的点阵常数时, 薄膜将受到一压应力。薄膜在压应力的作用下, 将发生弯曲。图 10 (见图版 II) 为由于样品受到压应力而发生弯曲的 X 射线双晶形貌图。值得注意的是当薄膜受到的压应力足够大时, 薄膜将发生不规则的弯曲来释放应力。图 11 (见图版 II) 表示由于薄膜在释放压应力时造成薄膜的取向发生了周期性的变化。此时薄膜的失配度达  $-1.7 \times 10^{-3}$ 。薄膜方向的变化可用图 12 示意表示。这种变化是很微小的, 用其它方法很难发现。X 射线双晶衍射仪对取向的变化相当灵敏, 只要晶体的取向稍有变化就被检测出来。由此可见, 在液相外延过程中必须严格控制薄膜的点阵常数, 使其失配不能太大。对于石榴石薄膜, 薄膜的点阵常数与组份有关。它们之间的关系可表示如下<sup>1)</sup>:

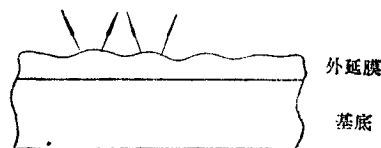


图 12 薄膜取向变化示意图  
(为清楚起见夸大了方向的变化)

$$a^2 = 16.384(m + \sqrt{m^2 - 0.12207p}) \quad (1)$$

其中  $m = 0.3125g^2 + 0.21875t^2 + 0.234375(t^2 + c^2)$ ;  $p = 4(c^2 - t^2)^2 + 0.25(4g^2 - 2t^2 - c^2 - t^2)^2 + (c^2 - 2t^2 + t^2)^2$ ;  $t, l, c, g$  各对应于四面体、八面体、及两个 12 面体阴离子间的距离。因此可通过熔料的配方来改善薄膜的失配度。

### 3. 液相外延的 $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ 单晶薄膜的分层现象

图 13(a) 为 X 射线双晶摆动曲线。由图可看出, 膜峰是由两个峰组成, 这说明薄膜是由两层组成。为了求出每层薄膜的厚度, 有两种方法。一种方法即腐蚀的方法, 先用光学方法测量出整个薄膜的厚度后, 把表面那一层腐蚀掉, 然后再用光学方法测量出剩余那一层的厚度。这样就可把两层的厚度测量出来。但用这种测量方法, 测量的结果虽然精确可靠, 但对样品有很大的破坏性。我们不可能为了测量每层的厚度, 而把样品破坏掉。为此采用了另外一种方法, 即 X 射线干涉条纹法。图 13(b) 为该样品的 X 射线双晶摆动曲线。第一晶体用  $\text{Si}(400)$  衍射, 第二晶体用样品的 (842) 衍射, 用  $\text{FeK}\alpha_1$ 。由图可见, 除了基底峰  $s$ 、膜峰  $f$  外, 在膜峰的附近还出现了两套小的干涉峰, 我们称之为反射情况下 X 射线衍射干涉条纹。这些条纹的形成可用 X 射线动力学衍射理论来解释<sup>[4]</sup>。由 X 射线衍

1) 张乐道, 物理通讯, (10)(1984), 1.

## 射动力学理论

$$t = \lambda \gamma_m / \delta \theta \sin 2\theta_B. \quad (2)$$

其中  $t$  为产生这些小峰所对应的单晶薄膜的厚度,  $\lambda$  为所用衍射的波长,  $\theta_B$  为衍射布喇格角,  $\delta_\theta$  为条纹之间的角间距,  $\gamma_m$  为衍射线与样品表面法线之间的夹角.

由 (2) 式可计算出两层薄膜的厚度分别为  $1.71\mu\text{m}$  和  $2.93\mu\text{m}$ . 这一结果与光学方法得到的结果完全一致. 因此用这一方法求近完整单晶薄膜的厚度不仅对样品无破坏作用, 而且简便、快速, 对于测量多层单晶薄膜有独特的优点, 具有一定的实用性. 这是其它方法所不及的. 为了研究薄膜的分层对样品磁学性能的影响, 我们对样品进行了腐蚀处理. 图 14(a) (见图版 II) 为腐蚀前样品的磁畴照片. 图 14(b) (见图版 II) 为腐蚀掉表面一层后的磁畴照片. 由图 14 可见, 二者有明显的不同. 由此可知薄膜的分层会对其磁学性能产生一定的影响.

薄膜中的缺陷远不止以上几种, 但其它缺陷对样品的比法拉第旋转的影响比以上所述几种缺陷要小, 故在此不作详细讨论.

薄膜中的缺陷远不止以上几种, 但其它缺陷对样品的比法拉第旋转的影响比以上所述几种缺陷要小, 故在此不作详细讨论.

## 四、结 论

生长温度在液相外延工艺中是一个很重要的因素. 随着生长温度的下降, 石榴石单晶薄膜的点阵常数增加, 比法拉第旋转角增大. 这主要是由于随着生长温度的下降, 薄膜中 Bi 和 Pb 元素的含量增加所致. 同时发现液相外延薄膜是由点阵常数或取向略有差别的两层组成, 用 X 射线双晶衍射方法能很方便地求出每层的厚度.

工作中得到李润生、姜小龙等同志的帮助, 谨此致谢.

- 【1】刘湘林、王洪祥, 应用科学学报, 2(1984), 184.
- 【2】H. J. Glass, *J. Cryst. Growth*, 27(1974), 253.
- 【3】刘玉龙等, 物理学报, 36(1987), 651.
- 【4】G. Hildebrandt, *Acta Cryst.*, A24 (1968), 150.

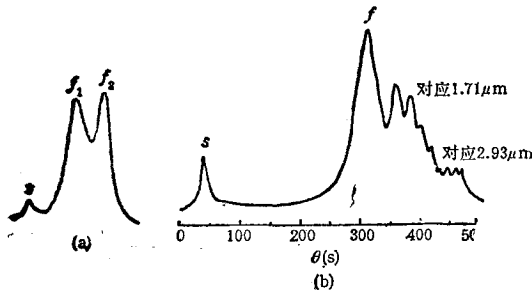


图 13 X 射线双晶摆动曲线  
s 为基底峰; f 为外延膜峰

**X-RAY DOUBLE CRYSTAL DIFFRACTION STUDY OF  
 $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  MAGNETIC GARNET FILMS  
GROWN BY LIQUID PHASE EPITAXY**

TIAN LIANG-GUANG LIU XIANG-LIN, XU SHUN-SHENG  
*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*

HAN XIAO-XI  
*Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University*

(Received 30 December 1988)

ABSTRACT

The investigation of  $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$  single crystal films grown by liquid phase epitaxy (LPE) at different temperatures is made by means of X-rays double crystal diffractometry and polarized optical microscopy. The study indicates that the temperature of LPE is very important. With the decrease of temperature, the crystal lattice parameter increases. The crystal film includes two layers of different crystal lattice parameter or orientation. When the crystal lattice misfit  $\left(\frac{a_s - a_f}{a_s}\right)$  between the substrate and the film is greater than  $10^{-3}$ , the film will crack.