

快速循环晶化高 Bi 代 DyGaIG 磁光膜的研究

张怀武 王豪才 刘颖力 章思俊*

(电子科技大学材料信息工程学院 303 室, 成都 610054)

提要 本文提出一种细化石榴石磁光膜晶粒的有效方法。理论和实验结果分析表明该方法较普通方法有许多明显的优点。

关键词 磁光膜, 晶粒细化

1 引 言

Bi 代 DyGaIG 石榴石磁光膜作为新一代磁光记录介质, 最大的问题是多晶晶界产生的噪音^[1,2]。解决的主要途径是晶粒细化、氧缺陷稀疏和金属原子掺杂^[3,4]。

本文用快速循环退火晶化 Bi 代 DyGaIG 磁光膜, 使晶粒尺寸明显细化, 这对新型 Bi 代 DyGaIG 磁光材料的实用化具有较大的价值。

2 快速和快速循环晶化动力学理论

2.1 快速晶化动力学理论

在石榴石膜的快速退火晶化过程中, 晶相体积转变量由等温转变量和变温转变量组成。前者可由 J-M-A^[5] 方程表达的等温转变量描述, 后者发生在升温和淬火过程中, 用 x_2 表示。所以总转变量为

$$x = x_1 + x_2 = [1 - \exp(-K_T t^l)] + x_2 \quad (1)$$

$$K_T = K_0 \exp(-\Delta E/K_B T) \quad (2)$$

K_T 为反应速度系数, K_0 为常数, ΔE 为晶化激活能, K_B 为玻尔兹曼常数, l 为转变指数, T, t 为退火温度和时间。

对于一定的升温速率和淬火速率, x_2 为一定值, 所以等温快速退火时晶相转变速率 dx/dt 为

$$\begin{aligned} dx/dt &= K_T l t^{l-1} \exp(-K_T t) = K_T l t^{l-1} [1 - (x - x_2)] \\ &= l(K_T)^{1/l} [1 - (x - x_2)] \{\ln[1/(1 - (x - x_2))]\}^{(l-1)/l} \end{aligned} \quad (3)$$

* 西南应用磁学研究所, 四川绵阳

收稿日期: 1993 年 5 月 14 日, 收到修改稿日期: 1993 年 7 月 12 日

由 x 对 t 的二次微商为零, 可得到 dx/dt 最大值时的时间 t_p :

$$t_p = \left(\frac{l-1}{l} \right)^{1/l} K_0^{-1/l} \exp \left(\frac{\Delta E}{lK_B T} \right) \quad (4)$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_p = C_0(l) K_0^{1/l} \exp \left(- \frac{\Delta E}{lK_B T} \right) \quad (5)$$

$C_0(l)$ 是与 l 有关的系数。

从(3),(4),(5)知, 快速等温退火晶相转变率在退火时间为 t_p 时, 具有最大值。

2.2 快速循环晶化动力学理论

快速循环退火时, 当第一个循环结束后, 由于形成了一定量的晶核(新相), 在其晶界处便有一定的缺陷浓度分布^[6]。其表达式为

$$C = \exp(-\Delta\mu_g/K_B T) \quad (6)$$

$\Delta\mu_g$ 为化学势。

这些缺陷将为下次循环退火中新晶核的生成提供界面条件, 促进新核生成。第二次循环结束时, 由于晶核数增加, 缺陷浓度有一增量 ΔC , n 次循环结束时, 缺陷浓度增量为 $(n-1)\Delta C$ 。所以, 快速循环退火晶化满足“自动催化”条件, 即新生成相起催化作用, 增加原物的晶化反应率。

由膜的吸收实验及(2)式, 确定出指数 $l = 1.43$, 所以, 转变速率取一级反应, 则

$$dx/dt = K_T(1-x)(d+x) \quad (7)$$

d 为最初状态时催化剂浓度。对于任意次循环退火来说, 第 n 次循环退火转变量为

$$dx_n/dt = K_T(1-x_n) [(n-2)\Delta C + x_n] \quad (8)$$

积分得

$$\ln \left[\frac{1-x_n}{(n-2)\Delta C + x_n} \right] + \ln [(n-2)\Delta C] = - [(n-2)\Delta C + 1] K_T t$$

$(n-2)\Delta C$ 缺陷量比起晶相转变量 x_n 是一小量^[7]。所以上式可写为

$$\ln \left[\frac{1-x_n}{x_n} \right] + \ln [(n-2)\Delta C] = - K_T t \quad (9)$$

$$x_n = \frac{1}{1 + [1/(n-2)\Delta C] \exp(-K_T t)} \quad (10)$$

$$x = \sum_{n=2}^m \frac{1}{1 + [1/(n-2)\Delta C] \exp(-K_T t)} \quad (11)$$

由(11)式知, 随循环次数的增加, 转变量 x 将增加, 即循环退火有利于膜的晶化。

3 快速循环晶化膜的磁光性能

快速和快速循环退火采用强光热源加热法。升温速率可达 $100^\circ\text{C}/\text{s}$, 循环退火工艺曲线如图 1 所示。升温、保温、降温称作一个循环。图 1 中上图有二个退火循环, 下图有六个退火循环, t_w 为保温时间, t_h 为每个循环中位于 550°C 以上的时间, 550°C 为起始晶化温度。

快速循环退火参数如表 1 所示。

由于快速循环退火晶化过程是自动催化晶化过程, 所以不同循环次数对膜法拉第回线有一定的影响, 法拉第角 θ_F 和矫顽力 H_c 随循环次数的变化如图 2 所示。

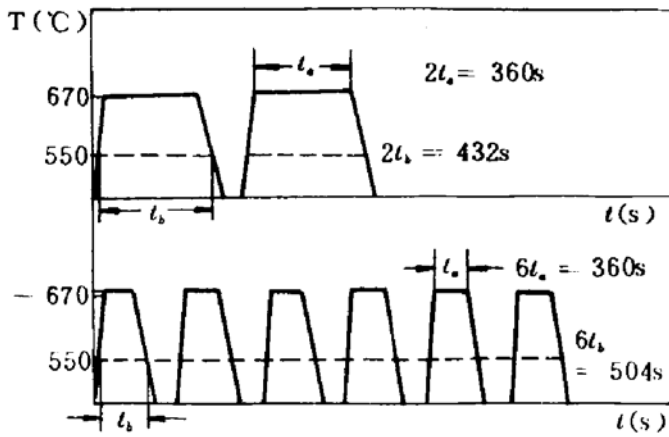


Fig. 1 Curves of recurrent annealing

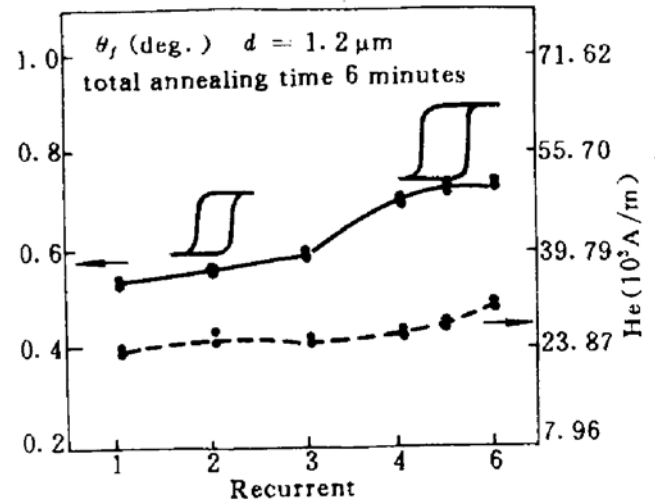
Fig. 2 Variation of θ_f and H_c with recurrent numbers

Table 1 The parameter of rapid recurrent annealing

Samples	Keeping temp. time (min)	Tecurrent number	Raising temp. time (°C/s)	Annealing temp. (°C)	Keeping temp. time/recurrent (min)
A ₁₁ [#]	6	1	26, 32, 50, 100	630~700	6
A ₂₁ [#]	6	2	26, 32, 50, 100	630~700	3
A ₃₁ [#]	6	3	26, 32, 50, 100	630~700	2
A ₄₁ [#]	6	4	26, 32, 50, 100	630~700	1.5
A ₅₁ [#]	6	5	26, 32, 50, 100	630~700	1.2
A ₆₁ [#]	6	6	26, 32, 50, 100	630~700	1

从图 2 知, θ_f 随循环数的增多而增大, 这可由(11) 式分析如下:

令膜折射率随转变量线性变化, 即

$$\bar{n} = x\bar{n}(0), \quad \bar{k} = x\bar{k}(0) \quad (12)$$

$\bar{n}(0), \bar{k}(0)$ 为完全晶化 ($x = 1$) 时膜的折射率和消光系数, 则

$$\theta_f = -\frac{\pi}{\lambda} \frac{x}{[\bar{n}^2(0) + \bar{k}^2(0)]} [\bar{n}(0)\varepsilon_{xy}' + \bar{k}(0)\varepsilon_{xy}''] \quad (13)$$

$$x = \sum_{n=2}^m \frac{1}{1 + [1/(n-2)]\Delta C \exp(-K_T t)} \quad (14)$$

由(13), (14) 知, 随循环数增多, x 增大导致法拉第角增大。

4 快速循环退火对膜晶粒尺寸及成份的影响

晶粒尺寸采用国际上通用的 x 射线衍射峰半宽度法及 SEM 确定, 其值取平均值。晶粒尺寸随循环次数变化如图 3 所示, SEM 照片如图 4 所示。

从图 3、图 4 可知, 随循环数增多, 晶粒尺寸从 45~30 nm 减小。这与一般常规炉式退火膜晶粒 70 nm (相对值, 在相同条件下测量) 比较, 晶粒明显细化。

晶化过程是成核和生长的竞争过程, 循环退火增大了成核速率并在保温阶段控制晶体生长时间, 于是导致晶粒的细化。图 3 中曲线起伏, 我们根据多次实验, 认为是与退火温度控制有关。在保温时间内, 温度约 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的浮动。

膜成份随循环数变化如表 2 所示 (条件为: 退火温度 680°C , 膜厚 $1.2 \mu\text{m}$)。

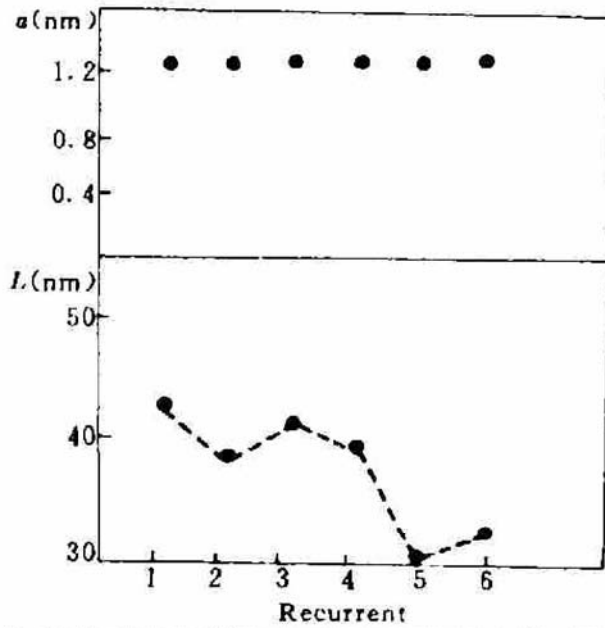


Fig. 3 Grain size and lattice constant varied with recurrent numbers
(up, lattice constant; down, grain size)

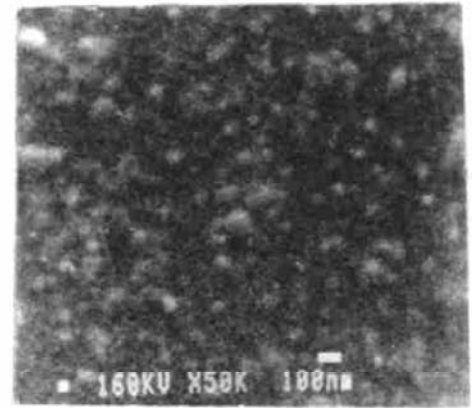


Fig. 4 SEM photograph of crystal grain

Table 2 The composition of the recurrent annealed samples

No	Fe		Bi		Dy		Ga	
	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%
A ₁	40.64	19.40	27.10	47.65	18.17	24.91	14.09	8.30
A ₂	40.65	19.14	27.67	48.64	17.37	23.80	14.31	8.42
A ₃	41.54	19.55	27.90	49.00	17.22	23.59	13.35	7.85
A ₄	40.62	19.25	26.78	47.38	17.85	24.63	14.74	8.74
A ₅	41.70	19.74	26.63	47.05	18.39	25.34	13.28	7.86
A ₆	40.66	19.16	27.38	48.16	17.69	24.27	14.26	8.40

从表 2 可知,不同循环次数下的样品成份变化不大。这就证明了磁光法拉第角随循环数增大是由于晶粒细化和晶相转变量增大引起。也说明快速循环退火对处理 Bi 代 DyGaIG 磁光膜非常有利。

参 考 文 献

- 1 P. Hansen. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(8): 4577
- 2 M. Gomi. *IEEE Trans. Magn.*, 1987, **Mag-23**(5): 2967
- 3 B. Bechevet, D. Challeton. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(8): 4767
- 4 Katsuji, Nadagawa et al. *J. M. M. M.*, 1992, **104-107**: 1007
- 5 T. Suzudi et al. *IEEE Trans. Magns.*, 1990, **26**(5): 1927
- 6 J. C. Li, M. A. Inam et al. *J. Material Science Letter*, 1992, **11**: 906
- 7 郭贻诚. 非晶态物理学, 北京: 科学出版社. 1984, 145

Study of Bi Substituted DyGaIG Magneto-optical Films Treated with Rapid Recurrent Crystallization

Zhang Haiwu Wang Haocai Liu Yingli Zhang Sijun

(University of Electronic Science & Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract A new method for fining grain size has been developed in this paper. According to experimental and theoretical results, we have discovered that the method of rapid recurrent crystallization is superior common methods.

Key words magneto-optical films, fining grain size