

纳米晶巨磁光 BiAlDyIG 薄膜的 磁光性能研究*

张怀武 刘颖力 钟智勇 王豪才

(电子科技大学信息材料工程学院磁性工程系 成都 610054)

提要 基于对 BiAlDyIG 巨磁光材料的紫蓝光波段法拉第角频谱分析,采用新型热分解法工艺合成优质 BiAlDyIG 磁光薄膜,经快速循环晶化处理的结果表明,由于晶粒细化,其平均有效法拉第角比常规热处理后的样品大 0.5°左右,且随循环数增加而增大。同时由于 Al³⁺ 在四面体和八面体位的取代,导致居里温度下降(140~160℃),这些结果对提高磁光盘信噪比以及增大记录密度是极有意义的。

关键词 磁光,石榴石,磁光盘,记录密度

1 引 言

探寻短波长磁光增强材料,简化材料合成工艺和成本,是下一代高密度磁光记录的目标和宗旨。BiAlDyIG 薄膜以其极强的短波磁光效应和适当的单轴异晶能而成为下一代磁光记录的佼佼者。但无论溅射膜还是热解分解膜在经普通晶化的工艺后,由于晶粒远大于磁畴体积而导致环形规则畴形变,使信噪比降低。许多改良措施:诸如掺杂和退火温度、时间设制,收效甚微。Suzuki 发展了快速退火技术(RTA)^[1],我们先前采用快速循环退火技术(RRTA)^[2,3]处理溅射的单层和双层膜,使晶粒成功地降至 35 nm 左右,且膜面形貌极大改良。Gomi^[4]等采用热分解法首次成功地合成 Bi 代 YIG 薄膜材料之后,使这种短波磁光材料工艺更加简化,但用常规热处理的晶粒较大(大于 1 μm),导致磁光盘信噪比减小。本研究的目标之一就是确定 BiAlDyIG 紫蓝光波段巨磁光效应的最佳配方以及纳米晶化的问题;之二是采用溶胶-凝胶(s-g)方法和热解分法制备优质 BiAlDyIG 薄膜并测试分析磁光性能;最后是探讨产生巨磁光效应和居里温度下降的原因。

2 BiAlDyIG 薄膜在紫蓝光波段的巨法拉第效应

自旋-轨道(L-S)相互作用会导致激发态能级分裂,在一定温度范围,由于电子自旋交换耦合作用以及外场弥散作用,也会导致次晶格基态能极细小的分裂,这些将对磁光法拉第效应产生一定的影响。BiAlDyIG 膜磁光效应主要源于电偶极跃迁,法拉第角表示为^[5]

* 国家教委优秀青年基金资助项目。

$$\theta_F = - \frac{\pi}{\lambda(\bar{n}^2 + \bar{k}^2)} (\bar{k}\epsilon_{xy}' - \bar{n}\epsilon_{xy}'') \tag{1}$$

$$\epsilon_{xy}'' = - \frac{2\pi e^2(\bar{n}^2 + 2)^2}{qm} \sum_l N_l \sum_{ll'} \frac{G(l)I_{xg}(l)}{\omega_{xg}(l)} [f_{xg}^-(l) - f_{xg}^+(l)] \cdot \frac{[\omega_{xg}^2(l) + \omega^2 + I_{xg}^2(l)]}{[\omega_{xg}^2(l) - \omega^2 + I_{xg}^2(l)]^2 + 4\omega^2 I_{xg}^2(l)} \tag{2}$$

$$\epsilon_{xy}' = \frac{2\pi e^2(\bar{n}^2 + 2)^2}{qm} \sum_l N_l \sum_{ll'} \frac{G(l)I_{xg}(l)}{\omega_{xg}(l)} [f_{xg}^-(l) - f_{xg}^+(l)] \cdot \frac{[\omega_{xg}^2(l) - \omega^2 - I_{xg}^2(l)]}{[\omega_{xg}^2(l) - \omega^2 + I_{xg}^2(l)]^2 + 4\omega^2 I_{xg}^2(l)} \tag{3}$$

这里 \bar{n}, \bar{k} 为材料完全晶化时的折射率和消光系数, $\epsilon_{xy}', \epsilon_{xy}''$ 为介电张量非对角元的实部和虚部, λ 为光波长, m, e 为电子质量和电荷, ω 为入射光频率, $I_{xg}(l)$ 为光强, $\hbar\omega_{xg}$ 为基态与激发态能级间隔, $G(l)$ 为第 l 次晶格基态电子占有几率, N_l 为第 l 次晶格位单位体积内的吸收中心数, f_{xg}^{\pm} 为“右”、“左”圆偏振光激发的第 l 次晶格位中原子的电子从 $|g\rangle$ 到 $|x\rangle$ 态的跃迁几率。

由于激发态能级受 L-S 相互作用, 特别是 $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ 的作用, 发生分裂 $\Delta E_x = 2\hbar\Delta''$, 同时基态能级由于电子自旋变换作用及外场弥散作用, 使其能级劈裂为 $\Delta E_g = 2\hbar\Delta'$, 膜中第 l 次晶格位原子的能级分裂及电子跃迁如图 1 所示, 且频率表达为

$$\omega_{21} = \omega_{xg} - (\Delta' + \Delta'') = \omega_{xg} - \Delta_1 \tag{4}$$

$$\omega_{11} = \omega_{xg} - (\Delta'' - \Delta') = \omega_{xg} - \Delta_2 \tag{5}$$

$$\omega_{12} = \omega_{xg} - (\Delta' + \Delta'') = \omega_{xg} + \Delta_1 \tag{6}$$

$$\omega_{22} = \omega_{xg} + (\Delta'' - \Delta') = \omega_{xg} + \Delta_2 \tag{7}$$

$$\Delta_1 = \Delta' + \Delta'' \quad \Delta_2 = \Delta'' - \Delta' \tag{8}$$

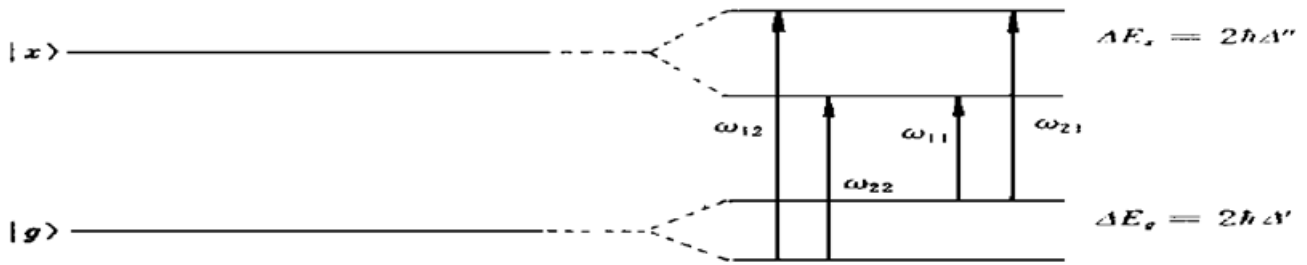


图 1 电子跃迁模型

Fig. 1 The model of electron jump

若设光强度 $I_{11} = I_{12} = I_{21} = I_{xg}(l)$, 且使电子从基态跃迁到激发态“上”能级的偏振光为左旋光, 跃迁到激发态“下”能级为右旋光, 则各能级对应跃迁几率为

$$f_{21}^+ = f_1^+ \quad f_{21}^- = 0 \quad f_{11}^+ = f_2^+ \quad f_{11}^- = 0 \tag{9}$$

$$f_{21}^+ = 0 \quad f_{12}^- = f_1^- \quad f_{22}^- = 0 \quad f_{22}^+ = f_2^- \tag{10}$$

将 (10) ~ (4) 式依次代入 (3)、(2)、(1) 中, 并通过计算机进行法拉第角频谱计算, 可得曲线如图 2 所示。图 2 中, 四面体和八位面体位 Fe^{3+} 离子最低激发能取 3.90 eV 和 3.15 eV, 通过改变十二面体位跃迁频率 $\omega_{oj} = \omega_{xg} \pm \Delta_{oj}$ ($o = 1, 2, j = 1, 2, \dots, n$, 即改变激发态能级劈裂宽度), 可看到, 随 ω_{oj} 由小变大, 磁光增强效应向短波方向移动。 ω_{oj} 在 2.5~ 3.1 eV 之间时, 在紫光区有一峰值(350 nm), 在蓝光区也有一峰值(490 nm)。同时在整个 300~ 750 nm 波段, 该材

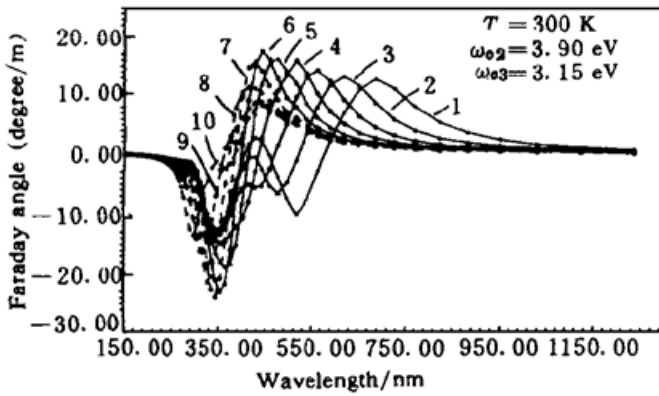


图 2 法拉第角频谱曲线

Fig. 2 The curves of Faraday frequency spectrum
 1: $\omega_{b1} = 2.1 \text{ eV}$; 2: $\omega_{b3} = 2.3 \text{ eV}$; 3: $\omega_{b5} = 2.5 \text{ eV}$; 4:
 $\omega_{b7} = 2.7 \text{ eV}$; 5: $\omega_{b9} = 2.9 \text{ eV}$; 6: $\omega_{b11} = 3.1 \text{ eV}$; 7: ω_{b13}
 $= 3.3 \text{ eV}$; 8: $\omega_{b15} = 3.5 \text{ eV}$; 9: $\omega_{b17} = 3.7 \text{ eV}$; 10: ω_{b19}
 $= 3.9 \text{ eV}$

料都有磁光增强效应。通过优化计算,最后确定材料的最佳配方范围为 $\text{Bi}_y\text{Dy}_{3-y}\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$, $x = 0.8 \sim 1.2, y = 1.0 \sim 1.96$ 。

3 实 验

BiAlDyIG 薄膜采用溶胶-凝胶(s-g)和热分解法工艺制备。根据上面理论确定的配方范围,首先将 Dy_2O_3 制成硝酸盐溶液,再与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 一起制成胶体溶液;其次用甩胶台在超净室把胶体涂布在微晶玻璃衬底上,控制转速来控制薄膜的均匀性,镀一层膜后烘干-热分解,再反复镀制,最后将膜进行快速循环晶化。对于我们使用的 RRTA 方法, X 射线衍射结果说明其起始晶化温度在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间,最佳晶化温度是 650°C 。薄膜的磁性能用 VSM 测量,磁光性能用法拉第磁滞回线仪测量,结构用 X 射线衍射仪分析。

4 结果及分析

图 3 给出同一条件下制作的样品采用常规晶化和 RRTA 法晶化后的有效法拉第磁滞回

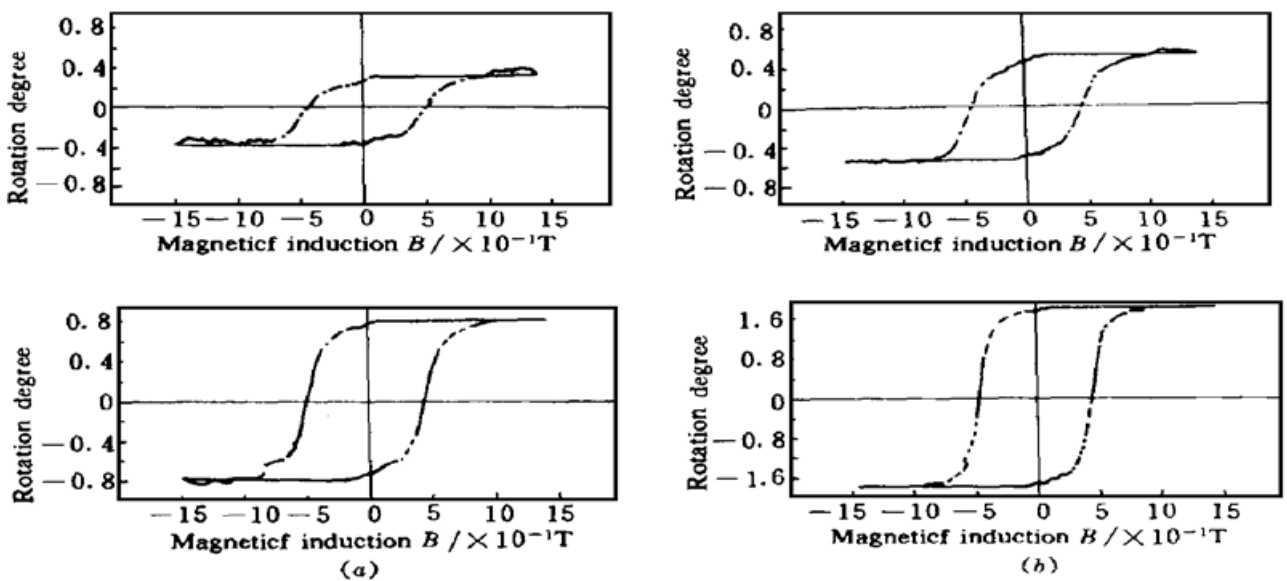


图 3 有效法拉第磁滞回线比较

(a) 常规;(b) RRTA 方法

Fig. 3 The comparison of variation of effective Faraday loop trace of common sample with RRTA samples

(a) common samples; (b) RRTA samples

线,图 4 给出有效法拉第角随循环次数 N 的变化曲线。

可以看出有效法拉第角在 RRTA 方法处理后最大提高一倍以上。其主要原因归结为晶粒的纳米细化以及纳米晶中 $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ 键合浓度增加。通过 STEM 分析可以看出两者晶粒之间的差异。

RRTA 方法是一个自发催化晶化过程,它不仅抑制晶粒二次生长,且为成核提供界面条件,随着成核速率增大,导致晶粒细化和晶相转化分数 x 增加,法拉第角随之增大,公式(1)可清楚地给出这一过程的解析说明^[6]。由晶化动力学方程及 RRTA 机理可得到 x 的解析表达为

$$x = \frac{1}{[1 + \exp(K\tau t)/\Delta C(i - 1)]}$$

若设膜折射率 n 及消光系数 k 与完全理想晶化的 \bar{n}, \bar{k} 有如下关系

$$n = x\bar{n} \quad k = x\bar{k}$$

则

$$\theta_F = - \frac{\pi}{\lambda} \frac{1}{(\bar{n}^2 + \bar{k}^2)} \sum_{i=2}^N \left[\frac{\bar{k}\epsilon_{xy}' - \bar{n}\epsilon_{xy}''}{1 + \exp(K\tau t)/(i - 1)\Delta C} \right] \quad (11)$$

其中, i 为 RRTA 中的循环数, $K\tau$ 为常数, t 为退火时间, ΔC 为第 i 次和第 $i - 1$ 次循环退火之间增加的空位浓度。

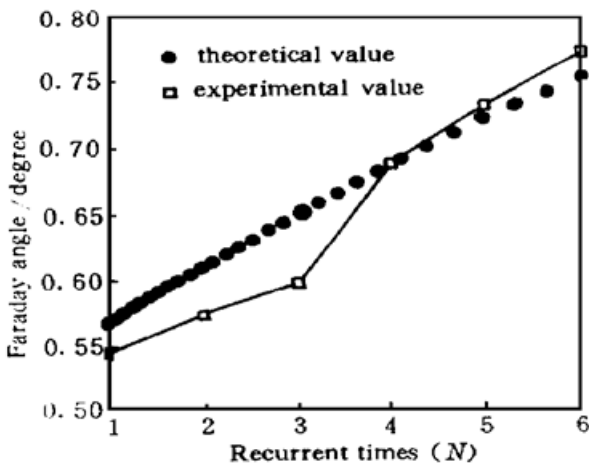


图 4 有效法拉第角随 N 的变化关系

Fig. 4 The dependence between the effective Faraday angle and N number

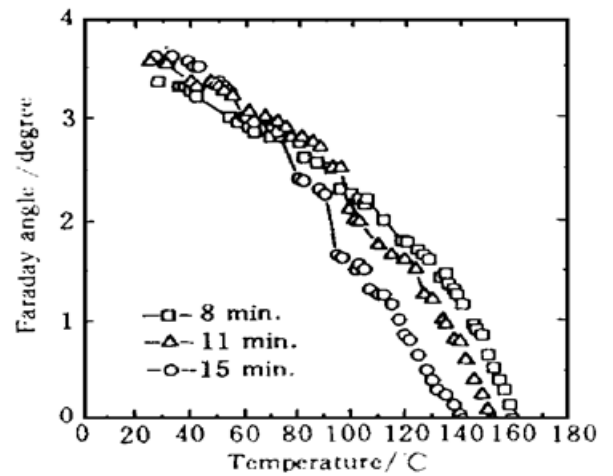


图 5 法拉第角的温度特性

Fig. 5 The Faraday angle as a function of temperature for different annealing times

另外,产生巨法拉第效应的原因可能是共价相互作用及 $\text{Fe}-\text{O}_6, \text{Fe}-\text{O}_4$ 配位基的存在, Bi 离子能干扰和增大交换耦合的 Fe^{3+} 亚点阵激发能带的多重劈裂,这个劈裂与 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Bi}^{3+}$ 键合的密度和强度成正比,晶粒越细,在晶粒表面产生这种链越多,导致产生跃迁中密度 N 和激发态能级裂距 $2\Delta'$ 的乘积就越大,从第 2 部分理论知,法拉第效应就愈强。

图 5 给出这种工艺下制备的膜法拉第角的温度特性。有效法拉第角随温度上升陡峭地减小,在居里点为零。且随持温时间延长,从右向左漂移。这是由于在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 温度下晶化时,尽管 Al^{3+} 离子总替代量不变,但在八面体和四面体位上的 Al^{3+} 离子分布将随持温时间变化,由于 a, d 位 Al^{3+} 离子浓度变化,导致总磁矩下降,居里温度随之降低,并产生左移现象。

5 结 语

在给定成份范围,通过对 BiAlDyIG 细晶粒膜法拉第角频谱分析知,该材料在紫蓝光波段有巨磁光效应。基于理论结果,利用新型热分解工艺和 s-g 甩涂方法制备出高质量 BiAlDyIG 薄膜,经用 RRTA 方法晶化后,其磁光性能比普通晶化法大一倍以上。在我们实验中有效法拉第角达 $1.7^\circ/\mu\text{m}$ 。这一结果主要来源于纳米晶粒的形成和 Bi 离子对十二面体位激发态能级劈裂宽度的贡献。由于 Al^{3+} 离子在退火期间在 a, d 位浓度的重新分布使膜总磁矩随持温时间而减小(测量值为 $10\sim 20 \text{ emu/cm}^3$),因而导致居里温度右移。以上研究将有助于用甩胶法制备新一代磁光盘。

参 考 文 献

- 1 T. Suzuki, G. Zaharchuk, G. Gorman. Magnetic and MO properties and kinetics of rapid-thermally crystallized Bi substituted garnet film films. *IEEE Tran. Magn.*, 1990, **26**(5): 1927
- 2 S. J. Zhang, X. Y. Guo, F. P. Zhang *et al.*. Effect of rapid recurrent annealing on structure and magneto-optical properties of garnet films. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(10 Part 2B): 6832~ 6834
- 3 H. W. Zhang. The magnetic and structure of fine grain garnet films. *J. Magnetism Magnetic Materials*, 1995, **149**(10): 288
- 4 T. Mizuno, M. Gomi. Magneto-optical properties of Bi substituted garnet films prepared by pyrolysis. *IEEE Tran. Magn.*, 1986, **22**(5): 1236
- 5 G. B. Scott, D. E. Lackliso. MO properties and application of bismuth substituted iron garnet. *IEEE Tran. Magn.*, 1976, **12**(4): 292
- 6 H. W. Zhang. Magnetic and magneto-optical properties of rapid thermal annealing glass/Al/BiGaDyIG double layer films. *Materials Science and Engineering*, 1995, **B34**(1): 53

Magneto-optical Properties of Nanometer Crystal Giant Magneto-optical BiAlDyIG Thin Film Materials

Zhang Huaiwu Liu Yingli Zhong Zhiyong Wang Haocai

(Institute of Material and Information Engineering, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054)

Abstract Based on the analysis of frequency spectrum of Faraday angle in blue and violet light ranges for BiAlDyIG materials, we have prepared a fine quality BiAlDyIG thin film by a pyrolysis method and crystalized the film with rapid recurrent thermal annealing. The effective Faraday angle of RRTA sample is over about 0.5 degree larger than that of the common samples, and its Faraday angle increases with the number of recurrent annealing increasing, which is due to the finess of the grain and many $\text{Bi}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ are informed. Meanwhile, the concentration variation of Al^{3+} ions in octahedral and tetrahedral sites results in a decrease of curie temperature ($140\sim 160^\circ\text{C}$). These results are very promising for improving the recording density and signal-noise-ratio.

Key words magneto-optical, grain, recording density, magneto-optical disk