科 学 通 报
第 39 卷 第 7 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994 年 4 月

Cu 掺杂石榴石薄膜中矫顽力提高的机理分析

周 勇 沈德芳① 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所，上海 201800; ① 中国科学院上海冶金研究所，上海 200050)

关键词 石榴石、矫顽力、抵消温度

Bi 置换石榴石磁光薄膜具有好的结构稳定性和化学稳定性及在短波长具有大的法拉第旋转角，因而成为下一代有希望的磁光记录材料之一．制备石榴石薄膜可采用溅射法，也可采用热分解法．热分解法设备简单，对薄膜的成分易于控制和调节．

要获得好的记录畴，要求薄膜在室温下有高的矫顽力．现已报道，添加元素 W，Mo，Ba 和 Cu 对提高 H_c 有效[1—4]．到目前为止，H_c 最高为 432kA/m[4]，其矫顽力的提高归因于钉扎效应．

这里采用热分解法制备了 Al，Ga 和 Cu 掺杂的 Bi: DyIG 薄膜，对其 H_c 和 T_{comp} 做了研究，并对 Cu 掺杂薄膜 H_c 提高的机理做了分析．

1 薄膜的制备

采用热分解法在玻璃衬底上制备石榴石薄膜[5—8]．薄膜的垂直各向异性来源于磁致伸缩效应，DyIG 具有负值最大的磁致伸缩常数，因此选择 DyIG 为研究的主晶相．将氧化物和硝酸盐按化学配比称量后溶于适当浓度的稀硝酸中，加热使氧化物完全溶解，再加适量的酒精，将溶液配制成所需要的浓度．将溶液涂到玻璃衬底上，用甩胶机甩涂使之形成均匀的膜．用一红外灯加热使膜固化，然后放于保温炉中 400—440°C 之间热处理 10min．上述过程重复进行，直到所期望的膜厚为止．这样形成的膜为非晶态，最后于空气中 650°C 下晶化 30min，然后快速取出冷却至室温，时间约 1min．薄膜的成分没有测定，但根据用热分解法成膜的实验结果[5—8]，我们制备的薄膜的成分估计应与配比的成分一致．

通过有效法拉第回线仪测量 H_c，根据回线的极性可判定薄膜的 T_{comp} 与室温的关系．通过法拉第效应的温度特性和振动样品磁强计可测量薄膜的 T_{comp}．

2 结果和讨论

图 1 给出 $Bi_1Dy_2Fe_{5-x}M_xO_{12}$ (M = Al, Ga) 薄膜的 H_c 与 Al 和 Ga 成分的变化关系．Al 取代的薄膜，H_c 随 Al 成分的增加而增大．Ga 取代的薄膜，当 Ga 成分为 0.78 时，T_{comp} 在室温附近，当 Ga 成分为 0.8 时，T_{comp} 已高于室温．H_c 的变化符合亚铁磁材料在 T_{comp} 附近就有高矫顽

1993-05-24 收稿，1993-11-25 收修改稿．

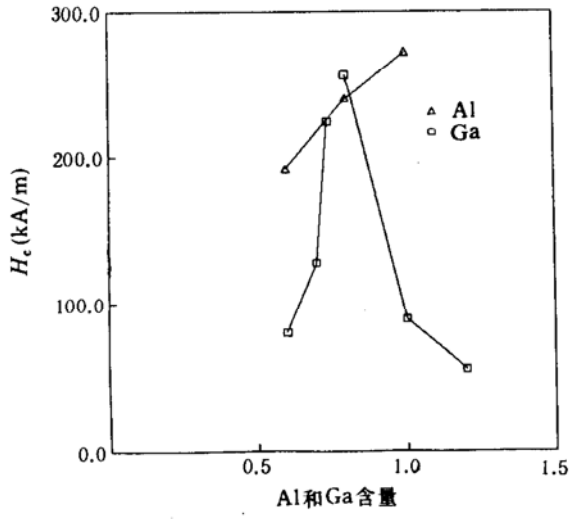

图 1 $Bi_1Dy_2Fe_{5-x}M_xO_{12}$ (M=Al, Ga) 薄膜的 H_c 与 Al 和 Ga 成分的变化关系

力的规律[9]. 表 1 给出薄膜的 T_{comp} 值. T_{comp} 的计算值是根据格点占位理论和分子场理论模型计算的[10,11]. 由表可以看出, Al 取代薄膜的 T_{comp}, 随 Al 含量的增加向室温方向移动, H_c 呈增大的趋势. Ga 取代薄膜的 T_{comp}, 当 Ga 成分为 0.78 时, T_{comp} 在室温附近. 当 Ga 含量大于 0.78 时, T_{comp} 逐渐远离室温. 恰好能够对 H_c 的变化做出解释. Ga 取代薄膜的 H_c, 当 T_{comp} 在室温附近时 H_c 只有 256kA/m. 而 Al 取代薄膜的 T_{comp} 尽管均在室温以下, H_c 可达 272kA/m.

由上面可以看出, 亚铁磁材料的 T_{comp} 在室温附近时, 理论上有非常高的矫顽力. 但对于实际样品来讲; 很难获得很高的 H_c. 下面给出 Cu 掺杂对 H_c 的影响. 图 2 和图 3 分别给

表 1 $Bi_1Dy_2Fe_{5-x}M_xO_{12}$ (M=Al, Ga) 薄膜的 T_{comp} 值

x	0.6	0.7	0.78	0.8	1.0	M
$T_{comp}^{a)}$ (K)	210			240	290	Al
$T_{comp}^{a)}$ (K)	230	260	290	302	380	Ga
T_{comp} (K)	240	270	298	315	363	Ga

a) 计算值.

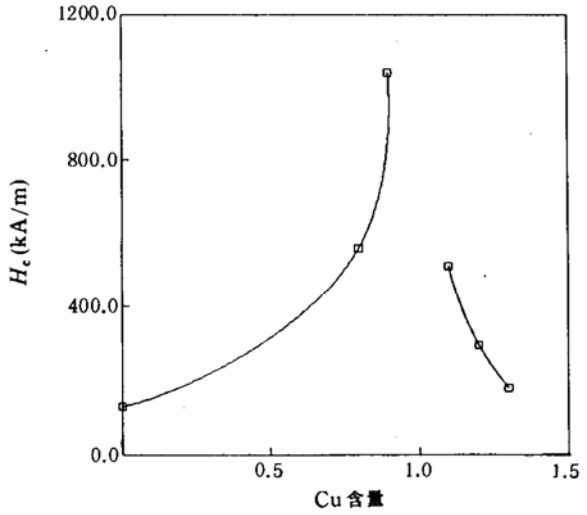

图 2 $Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$ 薄膜的 H_c 与 Cu 成分的变化关系

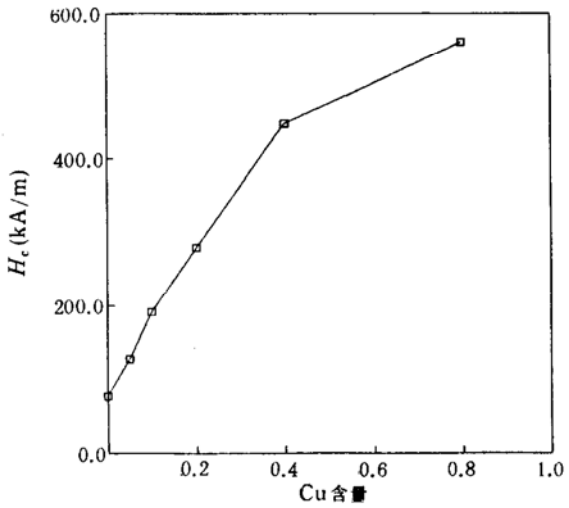

图 3 $Bi_{1.4}Dy_{1.6}Fe_{4-x}Al_1Cu_xO_{12}$ 薄膜的 H_c 与 Cu 成分的变化关系

出 Cu 掺杂薄膜的 H_c 与 Cu 含量的关系. 与图 1 相比较, Al 或 Ga 取代薄膜 H_c 的变化趋势, 与 Cu 取代前的变化是一致的. 但是由于 Cu 的掺杂, H_c 分别高达 560kA/m 和 1040kA/m. 极高矫顽力的获得不能简单地用钉扎效应来解释, 它和 Cu^{2+} 离子进入晶位有关. 根据文献[12],

Krishnan 等认为 Cu^{2+} 离子进入 YIG 中的 c 位，对磁致伸缩常数(λ_s)有负值贡献. Novak[13] 用单离子模型计算了 $T=0K$ 时 Cu^{2+} 离子进入 YIG 中 d 位和 c 位对各向异性常数 k_1 和 k_2 的贡献，Cu^{2+} 离子进入 d 位和 c 位对 k_1 和 k_2 均有负值贡献. 钟文定[14] 列出了 Cu^{2+} 离子在 YIG 中 d 位和 a 位对 k_1 和 k_2 的影响，Cu^{2+} 离子进入 d 位对 k_1 和 k_2 有负值贡献，进入 a 位则对 k_1 和 k_2 的贡献为零. Krishnan[15] 用亚铁磁共振实验研究了 Cu^{2+} 离子的掺杂对各向异性常数的影响. 他认为 Cu^{2+} 离子可以进入 YIG 中的 a 位和 d 位，是 a 位从优取向. 根据这些分析，可以认为 Cu^{2+} 离子能够进入 YIG 中的 a,d 和 c 三个晶位，且是 a 位从优取向. 根据我们的实验，Cu 掺杂后薄膜的 T_{comp} 和 H_c 发生了变化. $Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$ 薄膜，当 Cu 含量为 0.9 时，T_{comp} 在室温附近，H_c 高达 1040kA/m. 当 Cu 含量大于 0.9 时，T_{comp} 高于室温，H_c 下降. 这可由法拉第回线的极性来判定 T_{comp} 与室温的关系. 对于 Al 取代的薄膜，Cu 掺杂后 H_c 随 Cu 含量的增加而增大，T_{comp} 向室温方向靠近. 表 2 给出 Cu 掺杂薄膜的 T_{comp} 值. 图 4 示出 T_{comp} 低于室温和高于室温薄膜的法拉第回线.

由上面可以看出，Cu^{2+} 离子的掺杂能够改变薄膜的 T_{comp} 和 H_c. 根据格点占位理论和分子场理论模型[10,11]，Cu^{2+} 离子可进入石榴石中的 d 位和 a 位，且 d 位从优取向，这一观点未曾有过报道. 我们已经知道，Ga 取代薄膜当 T_{comp} 在室温附近时，H_c 只达 256kA/m，

表 2　$Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$ 薄膜的 T_{comp} 值

x	0.0	0.8	1.1	1.2	1.3
T_{comp} (K)	260	286	340	—	—
$T_{comp}^{a)}$ (K)	270	292	370	—	—

a) 测量值.

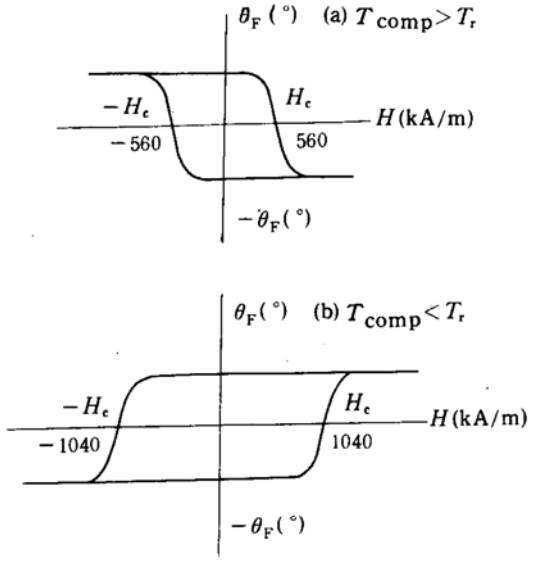

图 4　$Bi_1Dy_2Fe_{4.3-x}Ga_{0.7}Cu_xO_{12}$ 薄膜中 T_{comp} 低于室温和高于室温时的法拉第回线

与 1040kA/m 相差太远，表明 Cu 掺杂薄膜 H_c 的提高还有其它因素. 对非化学配比的 $Bi_1Dy_2Fe_{4.2}Ga_{0.8}O_{12}+1CuO$ 薄膜的 T_{comp} 研究表明，T_{comp} 与不掺杂 Cu 之前相比无明显变化，但 H_c 由原来的 256kA/m 提高到 320kA/m. 说明 Cu^{2+} 离子能够在界面起钉扎效应[4].

综上所述，Cu 掺杂薄膜 H_c 提高的机理应归为如下几点:

1. Cu^{2+} 离子进入石榴石中的晶位，改变薄膜的 T_{comp} 和 H .

2. Cu^{2+} 离子可能进入石榴石中的 c 位，对 λ_s 有负值贡献[12]，利于垂直各向异性的提高.

3. Cu^{2+} 离子进入石榴石中的 a 位和 d 位，对 k_1 和 k_2 有负值贡献[13—15]，利于 H_c 的增加.

4. Cu^{2+} 离子在界面起钉扎效应[4]，增加 H_c.

参　考　文　献

[1] Gomi, M., Satoh, K., Abe, M., *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**: 3642—3644.

[2] Ohthska, Y., Wei, W., Itoh, A., *Digests of 13th Ann. Conf. On Magnetics*, 1989, 22ac-5: 46.
[3] Itoh, A., Kryder, M. H., *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(12): 1125—1126.
[4] Shimokawa, K., Takebayashi, S., Kawamura, N. *et al.*, *J. Mag. Soc. Jpn.*, 1991, **15**(2): 209—212.
[5] Gomi, M., Abe, M., *J. Appl. Phys.*, 1985, **57**: 3888—3890.
[6] Maeto, K., Itoh, A., Koike, S. *et al.*, *J. Mag. Soc. Jpn.*, 1986, **10**: 213—216.
[7] Gomi, M., Asogawa, M., Abe, M., *J. Mag. Soc. Jpn.*, 1986, **10**: 217—220.
[8] Wade, W., Collins, T., Malinofsky, W. W. *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**: 1219—1220.
[9] Esho, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1976, **15**: 93—98.
[10] Roschmann, P., *J. Chem. Solids*, 1980, **41**: 569—581.
[11] Dillon, G. F., *J. Appl. Phys.*, 1976, **47**: 4220—4221.
[12] Krishnan, R., Cagan, V., *Proc. of the Int. Conf. on Ferrits Kyoto*, 1971, 57.
[13] Novak, P., *Inter Journ. Magn.*, 1972, **2**: 177—179.
[14] 钟文定，铁磁学(中册)，科学出版社，北京，1992, 79.
[15] Krishnan, R., *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**(3): 1557—1558.