

文章编号:1001-9014(2004)04-0276-05

在二氧化硅衬底上制备磁光 Ce:YIG 薄膜用于磁光波导型器件

王巍^{1,2}, 兰中文², 王豪才², 姬海宁², 秦跃利³, 高能武³, 孔祥栋³

(1. 重庆邮电学院 光电工程系, 重庆 400065;

2. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054;

3. 电子第29所, 四川 成都 610036)

摘要:对 Ce:YIG 磁光薄膜的制备过程及磁光性能进行了详细的研究. 用 RF 磁控溅射法在二氧化硅的基片上淀积 Ce:YIG 薄膜, 再对此薄膜进行晶化处理, 以得到具有磁光性能的 Ce:YIG 薄膜. 本文讨论了晶化过程中, Ce:YIG 薄膜微观结构的变化对其磁光性能的影响. 结果表明:采用波长为 630nm 的可见光测量, 薄膜的饱和法拉第旋转系数 θ_F 为 0.8deg/ μm . 同时, 晶化薄膜易磁化方向为平行于膜面方向, 其居里温度点为 220°C. 所得 Ce:YIG 薄膜的参数表明:所制备的薄膜适宜于制备波导型磁光隔离器.

关键词:Ce:YIG 石榴石;磁光性能;磁性能;二氧化硅衬底

中图分类号:TB43;TN2 **文献标识码:**A

MAKING MAGNETO-OPTIC CE-SUBSTITUTED YIG THIN FILMS ON AMORPHOUS SILICA SUBSTRATE

WANG Wei^{1,2}, LAN Zhong-Wen², WANG Hao-Cai², JI Hai-Ning²
QIN Yue-Li³, GAO Neng-Wu³, KONG Xiang-Dong³

(1. College of Optoelectronics Engineering, CQUPT, Chongqing 400065, China;

2. College of Microelectronics and Solid State Electronics, UESTC, Chengdu 610054, China;

3. The 29th Electronic Research Institute, Chengdu 610036, China)

Abstract:The preparation and magneto-optic properties of YIG thin films were investigated. Ce-substituted yttrium iron garnet (Ce:YIG) thin films were grown on an amorphous silica substrate by RF magnetron sputtering method. Then the as-grown amorphous Ce:YIG thin films were annealing in different ambient gas to obtain the crystallized film with magneto-optic effect. The post annealing process was investigated in detail, and the influence of microstructure of films on magneto-optic properties was discussed. The results show that the saturation Faraday rotation coefficient θ_F of about 0.8deg/ μm was obtained for light at a wavelength of 630 nm, and the strong in-plane magnetization was observed. The curie temperature is 220°C measured by VSM at atmosphere. All these parameters show that Ce:YIG thin film prepared is suitable for fabrication of magneto-optic waveguide isolator.

Key words:Ce-substituted YIG; magneto-optic; magnetic properties; silica substrate

引言

Ce:YIG ($\text{Ce}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 石榴石磁光薄膜材料具有巨磁光法拉第旋转系数, 是一种可以用来制作高性能非互易波导型器件、集成光学型光隔离器的非常有应用前景的薄膜材料^[1]. 我们知道, 光隔离器对光通信系统的稳定运行起着至关重要的作用.

目前已经实用化的仍然是分离型的块状结构的光隔离器. 与块状型光隔离器相比, 集成光学型光隔离器具有诸多优势^[1]: 可以与波导光学器件相匹配, 所需的外加磁场强度小, 易于集成, 可以批量生产, 生产成本低等. 可以满足目前正在发展中的高速、大容量、超长距离的光通信系统稳定运行的需要.

二氧化硅 (SiO_2) 能够紧紧地依附在硅衬底上,

具有极稳定的化学性能和电绝缘性,可以用作器件的保护层和钝化层,以及器件电性能的隔离和绝缘材料等^[2].有学者提出了基于二氧化硅的平面光波回路(PLC)的概念^[3],据报道 PLC 可以实现各种功能并能达到很高的性能^[4].基于二氧化硅的波导(SBW)在目前看来是实现混合集成光路的一个最具有应用前景的平台^[5],在此平台上可以将各种功能器件进行单片集成.因此,研究在非晶态的二氧化硅基片上制备 Ce 取代 YIG(Ce: YIG)磁光薄膜就显得十分重要.目前研究大多集中于在镓钽石榴石(GGG)单晶基片上制备 Ce: YIG 薄膜,而在以二氧化硅为基片制备该类薄膜的工作非常少,主要是由于基片与 Ce: YIG 薄膜的晶格常数失配比大,薄膜的晶化条件难于控制.在本文中,我们对 Ce: YIG 薄膜的晶化条件对其结构与磁光性能的影响进行初步的研究,得出了一些有意义的结论.

1 实验过程

采用射频磁控溅射法,在 Ar 气氛中,在石英玻璃衬底上淀积 Ce₁YIG 薄膜,溅射参数见表 1.

溅射所得到的薄膜为非晶态,经过高温晶化处理后方可得到晶化薄膜.薄膜厚度为 0.3 μm.将薄膜分别置于不同的气氛中晶化处理,薄膜的表面微观结构用原子力显微镜(AFM)进行分析,Ce₁YIG 薄膜中 Ce 元素的价态用 X 射线光电子能谱(XPS)进行分析,薄膜的磁光性能用磁光测试仪测得,薄膜的磁化强度由振动样品磁旋计(VSM)测得.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的磁光性能

薄膜的磁光性能受晶化气氛的影响.Tate 等人^[7]的实验表明,在 N₂ 气氛中晶化,薄膜的法拉

表 1 射频磁控溅射法制备 Ce₁YIG 薄膜的参数
Table 1 Parameters of the RF magnetron sputtering

靶材	Ce ₁ Y ₂ Fe ₅ O ₁₂
基片	二氧化硅(silica)
基片温度	≤200℃
溅射气氛	Ar
溅射气压	1.33Pa
本底真空	<1.0 X 10 ⁻⁴ Pa
功率密度	1.8w/cm ²
溅射速率	3.3nm/min

第旋转系数随温度上升而逐渐增加,在 800℃ 时达到饱和值,随着温度继续升高,法拉第旋转系数反而

有所降低.而在空气中晶化时,在晶化温度为 700℃ 时,薄膜的法拉第旋转系数达到饱和,见图 1 所示.这表明在 N₂ 气中的晶化温度高于在空气中的晶化温度,因而晶化时所需的激活能较高.

Ce₁YIG 之所以具有巨磁光法拉第效应,是由于顺磁性的 Ce³⁺ 离子所引起的法拉第增强效应,而相对稳定的 Ce⁴⁺ 离子则不会对法拉第效应有任何贡献^[8].XPS 对晶化薄膜中的 Ce 元素的价态分析表明,当晶化气氛为空气时,取晶化温度为 700℃,晶化时间为 1h,薄膜中 Ce₃₊ 的含量相对来说最大,因而磁光性能良好.薄膜的饱和法拉第旋转系数约为 0.8deg/μm.

薄膜的法拉第旋转系数随晶化时间的变化如图 2 所示.晶化时间为 1h 时,所得薄膜的磁光效应最大,晶化时间不足或过长,薄膜的磁光效应都很弱.晶化时间不足,则会导致薄膜晶化不完全,得不到最

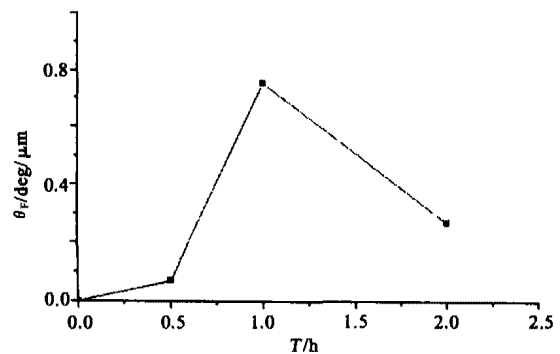


图 2 晶化 Ce₁YIG 薄膜的法拉第旋转系数与晶化时间的关系.薄膜制备时的溅射气体为纯 Ar 气,晶化温度为 700℃

Fig. 2 Specific Faraday rotation of Ce₁YIG films grown with sputtering gases of pure Ar as a function of annealing time, annealing temperature is 700℃

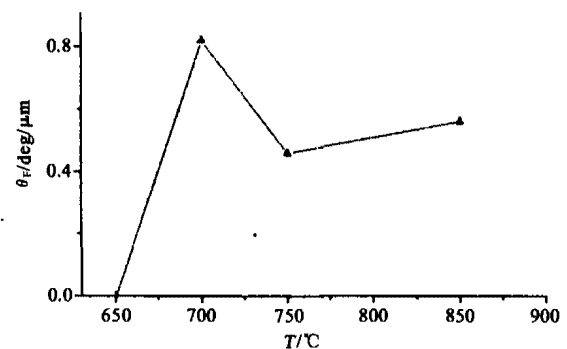


图 1 晶化 Ce₁YIG 薄膜的法拉第旋转系数与晶化温度的关系.晶化气氛为空气

Fig. 1 Specific Faraday rotation of Ce₁YIG films annealing at atmosphere as a function of annealing temperature

佳的磁光法拉第效应;同样,晶化时间过长,由于氧的扩散,导致 Ce^{3+} 离子价态的进一步氧化,使得磁光法拉第效应减弱. 晶化 0.5h 时,仅有微弱的磁光性能;晶化 1h 时,法拉第旋转系数达到最大值,为 $0.8 \text{deg}/\mu\text{m}$;晶化 2h 时,法拉第旋转又明显减小. 由于可确定最佳的晶化时间为 1h. 由此可以进一步确定,磁光法拉第系数的变化主要是由气氛中氧分子在薄膜中的扩散程度不同,因氧空位的浓度及 Ce 离子的价态在不断变化所引起的.

2.2 薄膜的表面微观结构分析

所制备的 Ce_1YIG 薄膜为非晶态结构,必须经过后续的晶化处理方能得到晶化薄膜. 为了解晶化过程对 Ce_1YIG 薄膜表面微观结构的影响,我们改变晶化温度及晶化时间,对薄膜进行晶化处理.

图 3 为在不同的晶化温度下进行晶化处理 1h, Ce_1YIG 薄膜的表面微观结构. 晶化温度为 650°C 时,薄膜的表面形貌与未经晶化处理时的表面形貌相似,表明此时薄膜仍然为非晶态结构;晶化温度为 700°C 时,可看到所制备薄膜上晶粒呈米粒状,晶粒之间排列较为紧密,同时尺寸的粒经分布窄,平均大小为 70nm 左右. 并且薄膜的平整度非常好,表面粗糙度小于 40nm ;当晶化温度上升到 750°C 时,晶粒的平均粒径为 110nm ,晶粒之间排列的不够紧密.

上述结果表明,随着晶化温度的升高,薄膜的晶化状态在改变. 根据薄膜的生长理论,薄膜生长由两个过程组成:成核过程和生长过程. 在成核阶段,需要一定的激活能,晶化温度过低,则不能提供足够的激活能使薄膜晶化,如图 3(a) 所示的情形;而晶化温度过高,则会导致成核速率过快,晶核数目过多,成核过程和生长过程同时进行,最终导致小的晶粒消失,而粒径较大的晶粒则不断长大,因此晶粒的大小有明显差异,并造成晶粒间的间距过大. 如图 3(c) 所示. 因而只有在适当的温度条件下,才能得到晶粒大小较为一致,晶粒排列密集的多晶薄膜,如图 3(b) 所示. 所以,较为理想晶化温度应为 700°C ,这与前面对薄膜磁光性能的分析结果是吻合的.

同时,晶化时间对薄膜的晶化过程有很大的影响. 图 4 为薄膜在晶化温度为 700°C 时,经过不同的晶化时间所得薄膜 AFM 照片. 根据薄膜生长理论,并结合上面所得的实验结果,可以大致断定薄膜在晶化过程中的成核方式是以均相成核为主. 由于均相成核时晶核的大小一致,均大于临界核的尺寸,因此能够同时长大,最后形成的晶粒大小也较为一致. 由图 4(a) 可见,晶化时间为 0.5h 时,观察不到晶粒

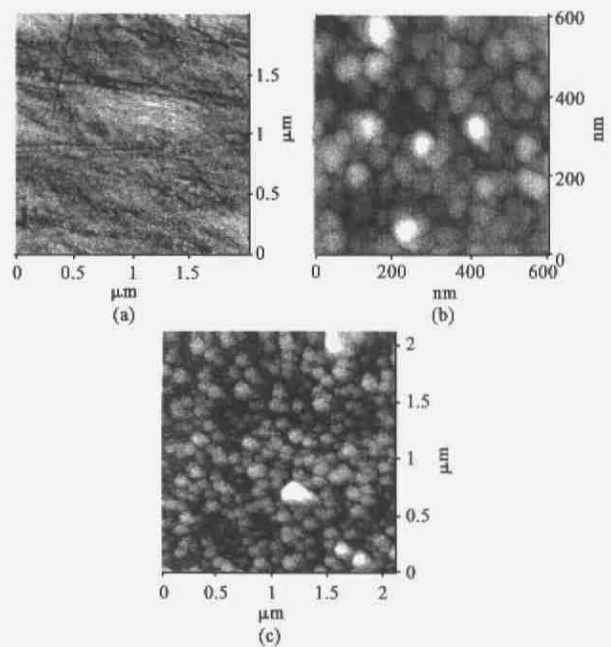


图 3 不同的晶化温度时, Ce_1YIG 薄膜的表面微观结构 (a) 650°C (b) 700°C (c) 750°C

Fig. 3 The surface microstructure of Ce_1YIG thin films after post annealing process at different annealing temperature (a) 650°C (b) 700°C (c) 750°C

的生成,可能是薄膜仍处于晶粒的成核阶段;晶化 1h 后,薄膜上的晶粒大小一致,排列紧密,见图 4(b);而晶化时间过长(如晶化 2h)则会使得薄膜上的晶粒过度长大,见图 4(b). 此时,晶粒的平均粒径大于 200nm ,这样可能会导致薄膜磁光性能的下降.

通过上面的分析可知,由薄膜的微观结构,可以判断薄膜的晶化程度. 而薄膜晶化程度的好坏直接影响到薄膜的性能. 只有在晶化完成时,薄膜才表现出磁光性能. 如果晶化时间过长,将导致薄膜表面的晶粒过度生长,使得薄膜的光吸收增大,从而影响到薄膜的整体性能.

2.3 薄膜的结构分析

Ce_1YIG 磁光薄膜的巨磁光效应受 Ce 元素价态的影响,因此研究薄膜晶化条件对 Ce_1YIG 磁光薄膜中 Ce 元素价态的变化就显得尤为重要.

Shintaku 等人的研究表明^[6],在溅射过程中不加入少量氧气,晶化时所制备薄膜的厚度会减小 5% 左右,这说明非晶态薄膜不够致密,存在大量的氧空位,在晶化过程中会发生结构塌陷,从而使得薄膜的厚度减小;而溅射气体中加入少量的氧气,可以起到减少薄膜中的结构缺陷,提高薄膜磁光性能的作用. 可见氧气的引入极大地提高了薄膜磁光性能,然而对其作用机理还不清楚. 对 Ce_1YIG 薄膜能带结构的研究表明:在薄膜的晶化过程中,由于气氛中

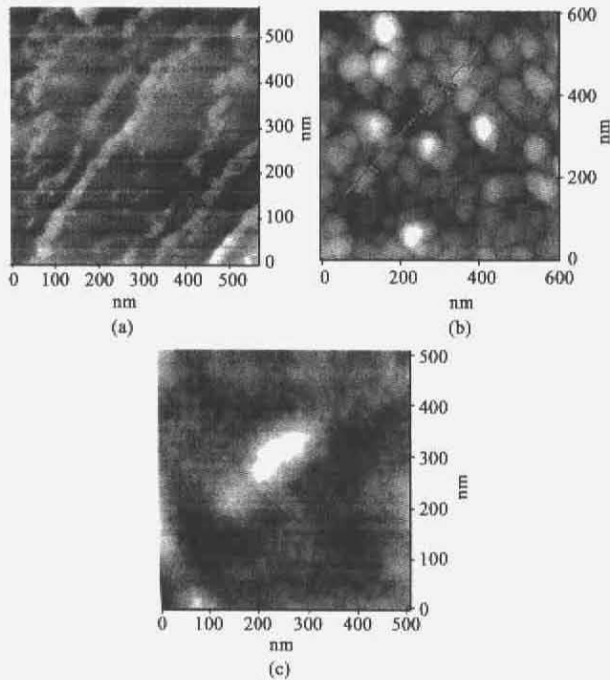


图4 晶化时间对 Ce_1YIG 薄膜的表面微观结构的影响 (a)0.5h (b)1h (c)2h

Fig. 4 The surface microstructure of Ce_1YIG thin films after post annealing process at different annealing time (a)0.5h (b)1h (c)2h

氧气分子在薄膜中的扩散,一方面薄膜中的氧空位的数量减少,使得薄膜的结构更加致密;另一方面,薄膜中 Ce^{3+} 增大,提高薄膜磁光性能.而在氧空位的作用下,发生了 $Fe^{3+} + Ce^{3+}$ 到 $Fe^{2+} + Ce^{4+}$ 的转变,使得薄膜中的 Ce^{3+} 含量减少,导致磁光性能的恶化.

我们选取两种较为极端的气氛条件:大气环境(含 O_2 量为 24%)及纯 N_2 气氛.

在空气中晶化时,由于有氧气参与晶化过程,薄膜中的氧空位得到了有效的抑制.在不同晶化温度条件下薄膜中 Ce 元素的价态变化如图 5(a) 所示.考虑采用 $3d_{5/2}$ 的结合能峰面积来计算 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 离子的相对含量.在 $700^\circ C$ 晶化时,薄膜中的 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 离子的含量比为 1:1,进一步调节气氛中的氧气含量,可提高薄膜中 Ce^{3+} 的相对含量,从而获得更高的磁光性能,这有待于将来进一步的工作.而晶化气氛为纯 N_2 气氛时,薄膜中 Ce 元素的价态变化如图 5(b) 所示,此时 Ce^{3+} 离子的相对含量明显减少,根据磁光理论,薄膜的磁光法拉第效应减弱.

将晶化时间延长至 2h,所得的 XPS 图谱如图 6 所示.由图可见,薄膜中 Ce^{3+} 离子含量明显比 Ce^{4+}

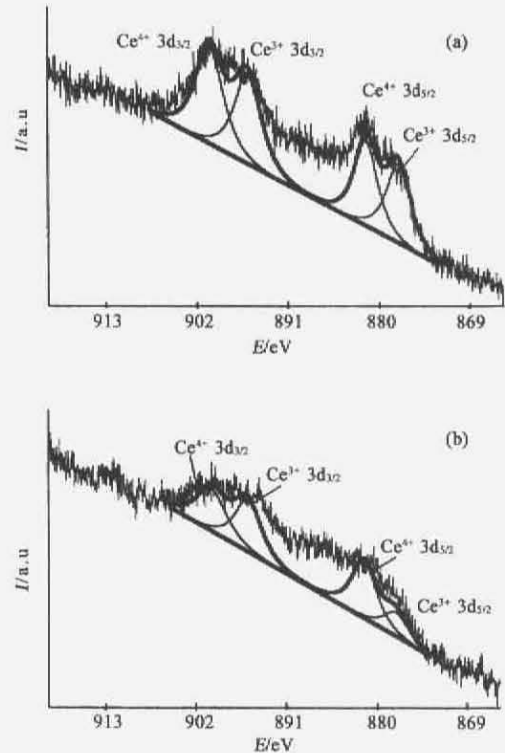


图5 Ce_1YIG 薄膜的 XPS 图谱 (a)晶化温度为 $700^\circ C$,晶化气氛为空气 (b)晶化温度为 $750^\circ C$,晶化气氛为 N_2
Fig. 5 X-ray photoelectron spectrum of Ce_1YIG thin films. (a) annealing in air at $700^\circ C$, (b) annealing in nitrogen at $750^\circ C$

离子的低,对比图 5(a) 的情形,可以看到随着晶化时间的延长,薄膜中 Ce^{3+} 离子的量反而减少,这是由于氧分子在薄膜中的扩散导致 Ce 元素的氧化所造成的.

2.4 薄膜的磁性能

在不同温度条件下,用 VSM 测量薄膜的饱和磁化强度.在图 7 中,由曲线中斜率最大处作切线与温度轴相交,得到的交点即居里温度为 $220^\circ C$. Mino 等人^[11]测得在 GGG 及 GCGMZG 基片上溅射外延的 Ce_1YIG 薄膜的居里温度分别为 $241^\circ C$ 和 $246^\circ C$.可见基片不同, Ce_1YIG 薄膜的居里温度也略有差异.

由图 8 可以得知,在外加磁场为 100e 时,薄膜在平行于膜面方向的磁化强度便已达到饱和,这一结果与国外其他研究小组的结果吻合得很好^[10].薄膜的饱和磁化强度为 149Gs,即 $149\text{emu}/\text{cm}^3$.与文献[7]报道的 $150\text{emu}/\text{cm}^3$ 非常接近.这表明我们制备的 Ce_1YIG 薄膜的易磁化方向在平行膜面方向,所需的外加磁场很小,适合于制作磁光波导器件.

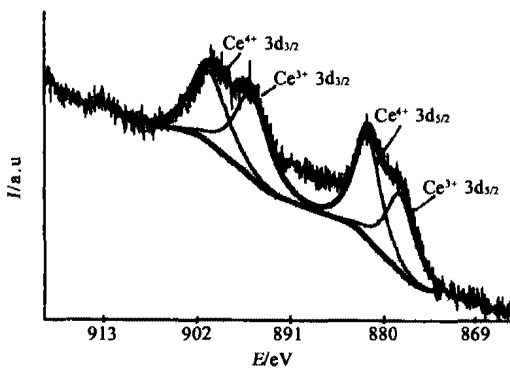


图6 在空气中晶化时, Ce_1YIG 薄膜的 XPS 图谱, 晶化时间为 2h, 晶化温度为 $700^\circ C$

Fig. 6 X-ray photoelectron spectrum of Ce_1YIG thin films annealing at $700^\circ C$ in air, annealing time is 2 hour

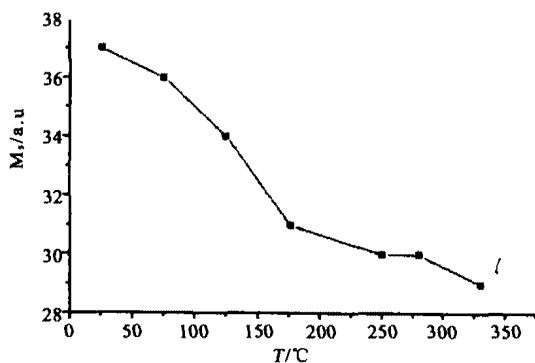


图7 Ce_1YIG 薄膜的饱和磁化强度随温度的变化
Fig. 7 The saturation magnetization of Ce_1YIG thin films as a function of temperature

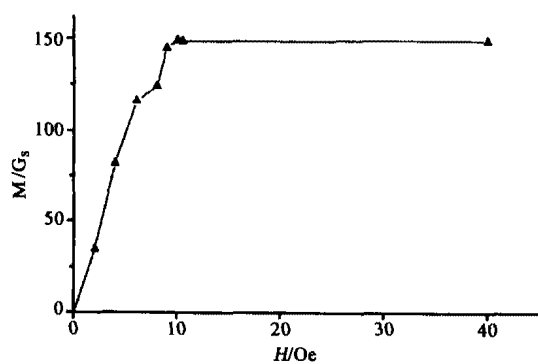


图8 Ce_1YIG 薄膜的磁化强度随外加加工磁场的变化
Fig. 8 The magnetization of Ce_1YIG thin films as a function of magnetic field

3 结论

在非晶态的二氧化硅衬底上制备 Ce_1YIG 磁光薄膜. 在晶化过程中, 气氛中氧分压的大小对薄膜的结构及磁光性能有很大的影响. 控制氧分子在薄膜中的扩散程度, 有助于减小氧空位浓度, 提高薄膜的磁光性能, 饱和法拉第旋转系数 θ_F 为 $0.8 \text{ deg}/\mu\text{m}$.

薄膜的易磁化方向为平行膜面方向, 外加磁场为 100Oe 时, 薄膜的磁化强度便达到饱和, 同时薄膜的居里温度为 $220^\circ C$, 这表明所制备的薄膜适合于制备波导型光隔离器.

REFERENCES

- [1] Toshihiro Shintaku, Takehiko Uno. Preparation of Ce-substituted yttrium iron garnet films for magneto-optic waveguide devices[J]. *Jpn J Appl Phys*; 1996, **35** (9A): 1689—4691.
- [2] WANG Yang-Yuan, GUAN Xu-Dong, MA Qun-Ru. *The Basic Process of Integrated Circuits* [M]. Beijing: Press of Advanced education (王阳元, 关旭东, 马俊如. 集成电路工艺基础. 北京: 高等教育出版社), 1991, 185—197.
- [3] Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated-optic components[J]. *Opt. Quantum Electron*, 1990, **22** (5): 391—416.
- [4] Yamada H, Yamada M, Terui H, et al. Optical interconnections using a silica-based optical waveguide on a silicon substrate[J]. *Opt. Eng.*, 1989, **28** (12): 128—1289.
- [5] Sugimoto N, Terui H, Tate A, et al. A hybridintegrated waveguide isolator on a silica-based planar lightwave circuit [J]. *Lightwave Technol.*, 1996, **14** (11): 2537—2546.
- [6] Toshihiro Shintaku, Akiyuki Tate, Shinji Mino. Ce-substituted yttrium iron garnet films prepared on $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ garnet substrates by sputter epitaxy[J]. *Appl Phys Lett.*, 1997, **71** (12): 1640—1642.
- [7] Uno T, Noge S. Growth of magneto-optic Ce: YIG thin films on amorphous silica substrates [J]. *Euro. Ceramic Soc.*, 2001, **21**: 1957—1960.
- [8] Gomi M, Furuyama, Abe M, Strong magneto-optical enhancement in highly Ce-substituted iron garnet films prepared by sputtering [J]. *Appl Phys.*, 1991, **70** (11): 7065—7067.
- [9] Akiyuki Tate, Uno T, Mino S, et al. Crystallinity of Ce substituted YIG films prepared by RF sputtering [J]. *Appl. Phys.*, 1996, **35** (6A): 3419—3425.
- [10] Shinji Mino, Tate A, Uno T, et al. Structure and lattice deformation of Ce substituted yttrium iron garnet film prepared by RF sputtering [J]. *Appl. Phys.*, 1993, **32** (7): 3154—3159.