

Otrzymywanie monokryształów granatu gadolinowo-galowego metodą Czochralskiego

Obserwowany obecnie szybki rozwój matematycznych maszyn liczących stwarza zapotrzebowanie na coraz doskonalsze elementy pamięci. W ostatnich latach wielu badaczy zwróciło uwagę na elementy pamięci oparte na zjawiskach zachodzących w magnetycznych domenach pęcherzykowych /МАГНИТНЫЕ Пузырьки, magnetic bubble domain/. Wykonano już elementy pamięci, oparte na cienkich warstwach magnetycznych, z wykorzystaniem domen pęcherzykowych, posiadające pojemność $3 \cdot 10^6$ bitów. cm^{-2} [1].

Jako cienkie warstwy magnetyczne stosuje się epitaksjalne warstwy granatu itrowo-żelazowego $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, modyfikowane takimi pierwiastkami, jak: europ, samar, german, wapń. Warstwy te osadza się na niemagnetycznych podłożach. Dobre podłoża powinny spełniać następujące warunki: jednakowa struktura krystaliczna z warstwą epitaksjalną, zbliżona wartość stałych sieciowych i w szerokim zakresie temperatur równoległość krzywych zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury. Wszystkie te wymagania stawiane podłożom spełnia granat gadolinowo-galowy, o wzorze sumarycznym $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ / w skrócie GGG/, w odniesieniu do warstw epitaksjalnych granatu itrowo-żelazowego. Granat gadolinowo-galowy krystalizuje w układzie regularnym, w klasie czterdziestoośmiościanu; grupa przestrzenna wg symboliki Schoenfliesa O_h^{10} , wg

symboliki międzynarodowej Ia3d. W komórce elementarnej /przestrzenie centrowanej/ granatu znajduje się osiem cząsteczek $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; lepiej odpowiada strukturze wzór $8\text{Gd}_3\text{Ga}_2^2 [\text{Ga}^1\text{O}_4]_3$. Atomy galu, oznaczone indeksem 1, zajmują 24 położenia tetraedryczne, atomy galu, oznaczone indeksem 2, zajmują 16 położenia oktaedrycznych, 24 atomy gadolinu zajmują położenia dodekaedryczne. Temperatura topnienia 1750°C ,

twardość wg skali Mohsa 7,5, mikrotwardość wg Knoopa 1098, gęstość $7,07-7,25 \text{ g.cm}^{-3}$

Doskonałość warstwy epitaksjalnej jest oczywiście zależna od stopnia doskonałości warstwy podłoża. Wynika z tego bardzo ważny problem dla technologów - otrzymanie czystych, możliwie mało zdefektowanych, o prawidłowej stałej sieci monokryształów GGG. Ponieważ epitaksję prowadzi się na płaszczyźnie /111/, pożądane jest by kierunek wzrostu kryształu był równy [111].

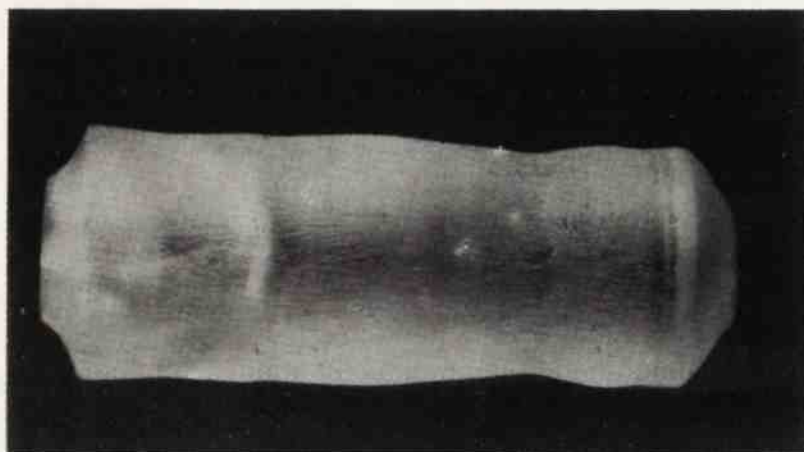
Pierwsze dane odnośnie krystalizacji GGG opublikował w 1964 r. Linares [2]. Otrzymywał on kryształy GGG ze stopionej mieszaniny tlenku gadolinu Gd_2O_3 i tlenku galu

Ga_2O_3 . Zaobserwował on, że w czasie topienia następuje zmiana składu stopionej mieszaniny na skutek strat tlenku galu, związanych z jego lotnością w wysokich temperaturach. W 1972 r. Brandle G.D. i Valentino A.J. [3] opublikowali dane odnośnie krystalizacji granatów galowych metali ziem rzadkich metodą Czochralskiego. Odpowiednie tlenki metali ziem rzadkich o czystości 4N wyprażali w temperaturze 1100°C w ciągu 6 godzin, tlenek galu, ze względu na lotność, wyprażony był w temperaturze 750°C. Tlenki, wzięte w stosunku stechiometrycznym, topiono w tyglu irydowym w atmosferze ochronnej azotu $/1,5 \text{ l. min}^{-1}/$, z zastosowaniem grzania indukcyjnego. Tygiel umieszczony był w rurze ceramicznej z tlenku cyrkonu, na zewnątrz obsypany granulowanym tlenkiem cyrkonu w osłonie ze szkła kwarcowego. W przypadku granatu gadolinowo-galowego autorzy zastosowali następujące warunki krystalizacji: szybkość wzrostu $6,8 \text{ mm.godz}^{-1}$, szybkość obrotów kryształu 50 obr.min^{-1} . Tak duża szybkość obrotów jest konieczna ze względu na eliminowanie fasetów /211/ na granicy wzrostu. C.D.Brandle i współautorzy [4] opublikowali dane odnośnie do oddziaływania tlenu dozowanego do atmosfery ochronnej w czasie procesu krystalizacji, wyjaśnili mechanizm powstawania inkluzji irydu w kryształach GGG oraz przeprowadzili badania, ustalając wpływ składu mieszaniny, z której krystalizuje GGG na stałą sieci. Pomiarowi stałej sieci poddawano wierzchołkowe części otrzymanych monokryształów. Części te można uznać za reprezentatywne dla danego zadanego składu chemicznego mieszaniny wyjściowej do krystalizacji. Ubytki tlenku galu w czasie procesu krystalizacji, a co za tym idzie wzrost zawartości tlenku gadolinu, powodują wzrost stałej sieci kryształów GGG. Podobny wynik uzyskał także J.R.Carruthers i inni [5], badając stałą sieci materiałów uzyskanych w wyniku spiekania mieszaniny tlenku gadolinu i tlenku galu o różnych proporcjach. Zbadali oni także zależność szybkości parowania tlenku galu w zależności od temperatury, materiału tygla i atmosfery ochronnej. Stałą sieci granatu gadolinowo-galowego badało wielu autorów; zestawienie wyników zamieszczono w tab.1.

T a b e l a 1

Zestawienie danych literaturowych stałej sieci granatu gadolinowo-galowego w temperaturze pokojowej

Wartość stałej sieci w Å	Technologia otrzymywania	Poz. literat.
12,377	Ceramika, skład stechiometryczny	[6]
12,375	Spiekana mieszanina tlenków, skład stechiometryczny	[7]
12,379-12,383	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego	[8]
12,381-12,385	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego z mieszanin zawierających 66,3 do 60,6% mol Ga_2O_3	[4]



Rys. 1. Fotografie kilku wyhodowanych monokryształów granatu gadolinowo-galowego

Wartość stałej sieci w Å	Technologia otrzymywania	Poz. literat.
12,3803-12,3836	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego	[9]
12,38327-12,38301 + 0,00004	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego	[5]
12,381	Ceramika zawierająca 62,1% mol Ga_2O_3	[10]
12,3807-12,3831 + 0,0004	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego	[11]
12,378	Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego	x/
x/ w niniejszej pracy		

Inne metody stosowane do otrzymywania kryształów GGG, takie jak: hydrotermalna czy z roztworu topników, mają mniejsze znaczenie praktyczne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do hodowli monokryształów GGG zastosowano metodę Czochralskiego. Materiałami wyjściowymi są: tlenki gadołinu i galu o czystości 5N. W tlenkach oznaczono części lotne; odpowiednio poprawki uwzględniono przy sporządzaniu mieszaniny wyjściowej tlenków do krystalizacji. Odważone ilości tlenków wziętych w stosunku stechiometrycznym z 0,5-procentowym nadmiarem tlenu galu mieszano na sucho, a następnie na mokro w alkoholu etylowym. Ujednorodnioną mieszaninę suszono w suszarce w temperaturze $120^{\circ}C$ do stałej wagi. Wysuszoną jednorodną mieszaninę tlenków prasowano w pastylki o wymiarach dostosowanych do wymiarów tygla irydowego. Sprasowane pastylki wyprażano w silitowym piecu komorowym w temperaturze $1300^{\circ}C$ w ciągu 3 godzin [12]. Ubytki na wadze, spowodowane procesem prażenia, odpowiadają wcześniej oznaczonym częściom lotnym. Natapianie do tygla i procesy krystalizacji przeprowadzano za pomocą urządzenia do krystalizacji metodą Czochralskiego typu MSR-2. Tygiel irydowy umieszczony był w osłonie z ceramiki alundowej. Między osłoną a tygłem znajduje się warstewka ze spiekane go tlenu magnezu. Nad tygłem, stykając się z nim, umieszczony jest dogrzewacz irydowy z obudową z ceramiki alundowej. Cały zestaw umieszczony jest w komorze kwarcowej zaopatrzonej we wzornik służący do wizualnej obserwacji procesu topienia GGG i do obserwacji hodowanego kryształu.

Na zewnątrz komory kwarcowej znajduje się cewka indukcyjna. Konstrukcja komory kwarcowej umożliwia przepływ strumienia gazów spełniających rolę atmosfery ochronnej. W przeprowadzonych procesach krystalizacji stosowano w charakterze atmosfery ochronnej azot i azot domieszkowany tlenem. Zbadano wpływ zawartości tlenu na ilość inkluzji irydu w kryształach GGG. Zastosowano następujące atmosfery ochronne:

1. Azot
2. $1,5 \text{ cm}^3$ tlenu na 1 l azotu
3. 3 cm^3 tlenu na 1 l azotu
4. 6 cm^3 tlenu na

1 l azotu. Szybkość przepływu gazów przez komorę - 40 l.godz.⁻¹. Szybkość wzrostu kryształu 4 - 5 mm.godz.⁻¹, szybkość obrotów kryształu 40 obr.min⁻¹. Orientacja zarodka w kierunku [111]. Ciężary otrzymanych kryształów kształtują się w granicach do 150 g, średnica do 30 mm, długość 7 cm. Przeprowadzona ocena zawartości inkluzji irydu wykazała, że najczystsze są kryształy wyhodowane w atmosferze ochronnej, o składzie 1 i 2. Jednakże w przypadku składu 1 kryształy wykazują zielone zabarwienie, w przypadku składu 2 otrzymano kryształy bezbarwne z minimalną inkluzją irydu. Fot. 1 przedstawia kilka wyhodowanych kryształów GGG.

Jeżeli chodzi o czystość chemiczną otrzymanych kryształów GGG, to na podstawie przeprowadzonych analiz spektralnych można stwierdzić, że czystość wyjściowych tlenków determinuje czystość kryształów GGG. W czasie procesu krystalizacji w zasadzie nie zachodzi proces oczyszczania kryształów GGG.

Za pomocą pomiarów rentgenowskich wykonano niezbędne analizy identyfikacyjne kryształów GGG. Otrzymano monokryształy granatu gadolinowo-galowego o kierunku wzrostu równym [111]. Wykonano także pomiar stałej sieci próbki monokryształu GGG, równa jest ona $a = 12,378 \text{ \AA}$.

WNIOSKI

Otrzymane monokryształy GGG i przeprowadzone badania tych kryształów pozwalają wyciągnąć wniosek, że otrzymano monokryształy granatu gadolinowo-galowego przydatne do produkcji płytek podłożowych pod epitaksjalne warstwy granatu itrowo-żelazowego.

Literatura

2. Linares R.C.: Solid State Commun. 2, 1964, 229
3. Brandle G.D., Valentino A.J.: J.Cryst.Growth 12, 1972, 3-8
4. Brandle G.D., Miller D.C., Nielsen J.W.: J.Cryst.Growth 12, 1972, 195-200
5. Carruthers J.R., Kokta M., Barns R.L., Grasso M.: J.Cryst. Growth 19, 1973, 204-208
6. Schneider S.J., Both R.S., Waring J.L.: J.Res.Natl.Bur.Std. 65a, 1961, 345
7. Geller S., Espinosa G.P., Crandall P.B.: J.Appl.Cryst. 2, 1969, 86
8. Besser P.J., Mee J.E., Glass H.L., Heinz D.M., Austerman S.B., Elkins P.E., Hamilton T.N., Whiteomb E.C.: dane opublikowane na "Conf.on Magnetism and Magnetic Materials", 1971
9. Glass H.L.: Mater.Res.Bull 7, 1972, 1087
10. Geller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D., Crandall P.B.: Mater.Res.Bull. 7, 1972, 1219
11. Glass H.L., Mondy L.A.: J.Appl.Crystallog. 7, Pt.1, 1974, 22 - 24
12. Stacy W.T., Pictorius J.A., Janssen M.M.: J.Cryst.Growth 22, 1974, 37-43