

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.66.Fn, 75.50.-y, 75.70.-i, 76.50.+g, 85.70.Ge

Вирощування та властивості товстих епітаксійних плівок залізо-ітрійового гранату

С. І. Ющук, С. О. Юр'єв, О. Б. Біленька, О. М. Горіна

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

Показано можливість методом рідкофазної епітаксії вирощувати на підкладках з монокристалу галій-гадолінійового гранату (ГГГ) плівки залізо-ітрійового гранату (ЗІГ) товщиною понад 60 мкм з частковим заміщенням йонів Y^{3+} на йони La^{3+} . Втілення йонів La^{3+} у кристалічну ґратницю ЗІГ уможливорює збільшити постійну ґратниці феритової плівки до значення, характерного для підкладки з ГГГ, і тим самим усунути механічні напруження в плівці, які призводять до зростання магнетних втрат. Сформовано вимоги до технологічних умов вирощування, які уможливають одержувати товсті монокристалічні ферогранатові плівки високої якості з вузькою лінією ($\Delta H = 0,6$ Е) феромагнетного резонансу.

Ключові слова: плівки фериту-гранату, рідкофазна епітаксія, феромагнетний резонанс.

The possibility to grow the yttrium–iron garnet (YIG) films with thickness more than 60 μm with the partial substitution of Y^{3+} ions for La^{3+} ions by the method of the liquid-phase epitaxy on substrates of single-crystalline gallium–gadolinium garnet (GGG) is shown. The introduction of La^{3+} ions into the YIG crystal lattice allows to increase the lattice constant of ferrite film to a value typical for the GGG substrate, and thereby to eliminate the mechanical stresses in the film, which lead to the growth of magnetic loss. The require-

Corresponding author: Stepan Ivanovych Yushchuk
E-mail: s.o.yuryev@gmail.com

Lviv Polytechnic National University,
12 Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

Citation: S. I. Yushchuk, S. O. Yuryev, O. B. Bilenka, and O. M. Gorina, Growth and Properties of Thick Epitaxial Films of Yttrium–Ferrum Garnet, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 9: 1247–1256 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.09.1247.

ments to the growth technical conditions, which allow obtaining thick single-crystalline films of high quality with a narrow line ($\Delta H = 0.6$ E) of ferromagnetic resonance, are formulated.

Key words: garnet ferrite film, liquid-phase epitaxy, ferromagnetic resonance.

Показана можливість методом жидкофазної епітаксії вирощувати на підложках из монокристалла галлий-гадолиниевого граната (ГГГ) плівки залізо-иттрієвого граната (ЖИГ) товщиною свйше 60 мкм с частичним замещением ионов Y^{3+} на ионы La^{3+} . Внедрение ионов La^{3+} в кристаллическую решётку ЖИГ позволяет увеличить постоянную решётки ферритовой плівки до величини, характерной для подложки из ГГГ, и тем самым устранить механические напряжения в плівке, которые приводят к росту магнитных потерь. Сформированы требования к технологическим условиям выращивания, которые позволяют получать толстые монокристаллические феррогранатовые плівки высокого качества с узкой линией ($\Delta H = 0,6$ Э) ферромагнитного резонанса.

Ключевые слова: плівки феррита-граната, жидкофазная епітаксія, ферромагнитний резонанс.

(Отримано 1 березня 2018; остаточн. варіант — 1 серпня 2018 р.)

1. ВСТУП

Для мікромініатюризації пристроїв радіоелектронної апаратури, працюючих у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні хвиль, перспективними матеріалами є монокристалічні плівки феритів-гранатів або феритові епітаксійні структури (ФЕС). Мініатюризація мікрохвильових НВЧ-пристроїв здійснюється за рахунок плянарної технології та використання спінових і магнетостатичних хвиль [1, 2].

Магнетостатичні хвилі — повільні електромагнетні коливання, які поширюються в магнетних середовищах. Характеристики їх поширення залежать від ступеня однорідності внутрішнього магнетного поля в кристалі [3].

Основними параметрами ферогранатових плівок є намагнетованість насити, поле магнетної анізотропії, ширина лінії (ΔH) феромагнетного резонансу (ФМР) і товщина феритового шару (h). Намагнетованість насити та поле магнетної анізотропії визначають значення робочої частоти, а ширина лінії ФМР — магнетні втрати НВЧ-приладу: чим вужча лінія ФМР, тим менші магнетні втрати. Якість феритової плівки залежить від однорідності її товщини та магнетних параметрів по площі ФЕС, стабільності їх в інтервалі робочих температур. Для забезпечення стабільності робочої частоти необхідно, щоб феритова плівка володіла однорід-

ним хемічним складом без локальних чужорідних включень і дефектів.

Найбільш цікавими для технічного використання є плівки залізо-ітрійового гранату $Y_3Fe_5O_{12}$. Монокристалічні плівки ЗІГ вирошують методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) з розчину-розтопу феритової шихти і розчинника $PbO-V_2O_5$. В якості підкладинок найчастіше використовують пластинки, вирізані з монокристалу галій-гадолінійового гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Період кристалічної ґратниці ІІГ $a_s = 12,383 \text{ \AA}$, а у ЗІГ $a_f = 12,376 \text{ \AA}$. Внаслідок розходження параметрів ґратниці в системі плівка-підкладинка виникають напруження, які призводять не тільки до погіршення магнетних характеристик плівок, але й до їх розтріскування при витягуванні з ростової печі.

Для усунення розходження між параметрами a_s і a_f були спроби вирошувати на підкладинці плівки фериту-гранату з проміжним значенням періоду ґратниці. Так, в роботі [4] частину йонів Y^{3+} в плівках ЗІГ було замінено йонами Pb^{2+} з розчинника $PbO-V_2O_5$. Внаслідок того, що йон Pb^{2+} володіє більшим йонним радіусом ($r(Pb^{2+}) = 1,29 \text{ \AA}$), ніж йон Y^{3+} ($r(Y^{3+}) = 1,06 \text{ \AA}$), параметер ґратниці епітаксійного шару з формулою $Y_{3-x}Pb_xFe_5O_{12}$ (Pb:ЗІГ) є більшим, ніж параметер ґратниці чистого ЗІГ. Тому частковим заміщенням йонів Y^{3+} на йони Pb^{2+} з розчинника можна збільшити параметер ґратниці епітаксійного шару Pb^{2+} :ЗІГ до значення, близького до параметра підкладинки з ІІГ. Це приводить до зменшення механічних напружень в системі плівка-підкладинка і відкриває можливість вирошувати плівки ЗІГ великої товщини. Для розширення номенклатури НВЧ-пристроїв і їх робочих потужностей необхідно мати плівки з товщиною понад 20 мкм і мінімально можливими значеннями ширини лінії ФМР. Змінюючи технологічні параметри, такі як температура росту (T_p), ступінь переохолодження розчину-розтопу (ΔT), швидкість обертання підкладинки тощо, можна міняти відсоток заміщення йонів Ітрію на йони Плюмбуму.

Однак товсті плівки ЗІГ, одержані в [4], володіють неоднорідними магнетними властивостями, низькою якістю поверхні, великими магнетними втратами, що робить їх непридатними для використання в НВЧ-пристроях. Така низька якість плівок пояснюється різкою залежністю входження йонів Pb^{2+} в плівку від зміни технологічних режимів, що робить ступінь заміщення йонів Y^{3+} на йони Pb^{2+} практично неконтрольованим. Негативний вплив йонів Pb^{2+} на параметер ΔH відмічено також в [5, 6].

Ціллю даної роботи є дослідження можливості вирошування товстих (до 60 мкм) плівок ЗІГ з однорідними по площі ФЕС фізичними властивостями і вузькою лінією феромагнетного резонансу.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

З метою одержати товсті плівки частково заміщеного залізо-ітрієвого гранату ми використали в якості замінників йонів Y^{3+} йони La^{3+} , які володіють більшим йонним радіусом ($r(La^{3+}) = 1,22 \text{ \AA}$), є немагнетними, тобто спіновий і орбітальний моменти йона La^{3+} рівні нулю. Завдяки цьому вони не дають внесок в розширення лінії ФМР, а також так само, як йони Ітрію, розміщуються в додекаедричних положеннях ґратниці гранату $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$. Плівки La:ЗІГ вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладінок з ГІГ орієнтації (111) в перенасичений розчин-розтоп феритової шихти та бор-свинцевого розчинника. Розтоплення шихти і вирощування плівок проводили у платинових тиглях. Температуру насату (T_n) розчину-розтопу визначали як температуру початку росту плівки на зануреній в нього підкладинці. Після гомогенізації при $T = 1420 \text{ K}$ протягом $\cong 16$ год. розчин-розтоп охолоджували до температури росту (T_p), яка є нижчою за температуру насату на $\Delta T = T_n - T_p$.

Основними параметрами розчину-розтопу є молярні коефіцієнти Бланка–Нільсена [7], за якими розраховуються молярний і ваговий склади шихти:

$$R_1 = \frac{Fe_2O_3}{Y_2O_3 + La_2O_3}, \quad R_2 = \frac{La_2O_3}{Y_2O_3}, \quad R_3 = \frac{PbO}{B_2O_3},$$

$$R_4 = \frac{Fe_2O_3 + Y_2O_3 + La_2O_3}{\Sigma \text{оксидів}}.$$

Для епітаксійного вирощування використовували автоматизовану установку, в якій технологічними операціями керував комп'ютер. Температура в зонах печі підтримувалася з точністю $\pm 0,1 \text{ K}$. Товщину плівок $h \leq 10 \text{ мкм}$ вимірювали інтерференційною методою, а товстих плівок — з допомогою оптичного мікроскопа [8]. Ширину лінії ФМР вимірювали неруйнівною методою на частотах 1,2–4,0 ГГц [9]. Дослідження структури і складу епітаксійних плівок виконували з допомогою електронного мікроскопа з рентгенівським мікроаналізатором «Сомебах». Намагнетованість насату контролювали за допомогою вібраційного магнетометра [10].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В таблиці 1 наведено склад шихти, з якої було одержано заміщені La:ЗІГ плівки товщиною до 100 мкм. Також наведено молярні коефіцієнти та температуру насату розтопу. Відношення R_2 хара-

ТАБЛИЦЯ 1. Склад, молярні коефіцієнти і температура насити (T_n) розчину-розтопу.

TABLE 1. Composition, molar coefficients and the saturation temperature (T_s) of the melt-solution.

Склад шихти, % мол.					Молярні коефіцієнти R , відн. од.				Температура насити T_n , К
PbO	V ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	R_1	R_2	R_3	R_4	
79,99	5,13	14,40	0,43	0,05	30	0,116	15,6	0,149	1233

ктеризує кількість оксиду лантану, яка вводилась для заміщення оксиду ітрію.

Вирощування La:ЗІГ заміщених плівок товщиною до 100 мкм стало можливим завдяки більш високому коефіцієнту розподілу (K) йонів La³⁺ порівняно з йонами Pb²⁺ за високих температур росту T_p . Відомо, що чим сильніше відрізняються радіуси йонів (r), що намагаються зайняти те чи інше положення в ґратниці, тим більша відмінність в їх коефіцієнтах розподілу [11]. Оскільки $r(\text{Pb}^{2+}) > r(\text{La}^{3+}) > r(\text{Y}^{3+})$, то $K(\text{Pb}^{2+}) \ll K(\text{La}^{3+}) \ll K(\text{Y}^{3+})$.

В таблиці 2 наведено вмісти (X) йонів Pb²⁺ і La³⁺ в плівках La:ЗІГ в залежності від температури та швидкості росту, а на рис. 1 — залежності параметрів X_{La} та X_{Pb} від ступеня переохолодження ΔT .

З таблиці 2 і рис. 1 видно, що в La:ЗІГ плівках вмісти йонів La³⁺ і Pb²⁺ збільшуються з ростом ΔT . Причому концентрація йо-

ТАБЛИЦЯ 2. Входження йонів Pb²⁺ і La³⁺ в плівки La:ЗІГ за різних температур і швидкостей росту.

TABLE 2. The occurrence of Pb²⁺ and La³⁺ ions in La: YIG films at different temperatures and growth speed.

№ плівки	Температура росту, К	Швидкість росту, мкм/хв.	Вміст Pb ²⁺ , $X_{\text{Pb}}^{2+} \cdot 10^3$, ат./форм. од.	Вміст La ³⁺ , $X_{\text{La}}^{3+} \cdot 10^3$, ат./форм. од.
1	1224	0,47	13,4	38,7
2	1222	0,51	13,2	39,5
3	1221	0,52	13,2	40,3
4	1224	0,55	13,0	38,8
5	1220	0,57	13,4	40,7
6	1209	0,62	15,7	49,5
7	1200	0,89	19,1	58,5

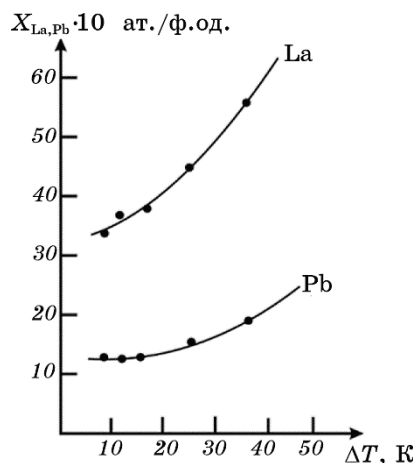


Рис. 1. Залежність вмісту (X) йонів La^{3+} та Pb^{2+} в плівках $La:ZrO_2$ від ступеня переохолодження ΔT .

Fig. 1. The dependence of La^{3+} and Pb^{2+} ions content (X) in $La:YIG$ films on the degree of overcooling ΔT .

нів Лантану значно перевищує концентрацію йонів Плюмбуму в усьому діапазоні температур.

Отже, щоб зменшити концентрацію свинцю в $La:ZrO_2$ плівках необхідно вирощувати їх при більш високих температурах і невеликих переохолодженнях. На рисунку 2 показано залежність параметра кристалічної ґратниці (a) плівок $La:ZrO_2$ від вмісту в них йонів La^{3+} . Видно, що параметер ґратниці лінійно зростає з ростом вмісту йонів La^{3+} . При концентрації Лантану в околі 0,06 атомів на формульну одиницю він досягає значення 12,383 Å, яке дорівнює параметру ґратниці підкладки з YIG .

Збіг параметрів кристалічних ґратниць фероґранатової плівки і підкладки зумовлює відсутність у плівці механічних напружень, що дає змогу вирощувати плівки завтовшки до 100 мкм з гладкою, блискучою поверхнею без дефектів і тріщин.

На рисунку 3 наведено залежність ширини лінії ΔH ФМР від товщини $La:ZrO_2$ плівок. Видно, що ширина лінії ФМР майже не змінюється зі зростанням товщини до значень порядку 60 мкм, не перевищуючи при цьому 0,6 Е. Пізніше спостерігається зростання ΔH за близьким до лінійного законом.

Обов'язковим правилом під час вирощування товстих плівок $La:ZrO_2$ є неперервне пониження температури розчину-розтопу. Необхідність неперервного пониження температури росту зумовлено виснажуванням розчину-розтопу в процесі виростання плівки. Це виснажування пов'язане з такими чинниками: а) випаровуванням свинцю в процесах гомогенізації та росту; б) збіднен-

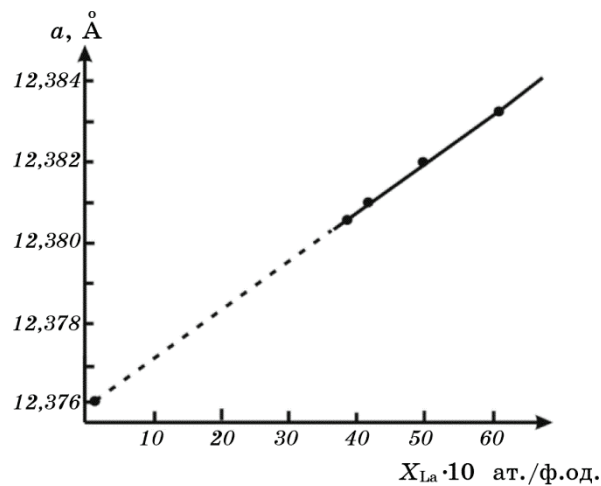


Рис. 2. Залежність параметра кристалічної ґратниці (a) плівок La:ЗП від вмісту (X_{La}) йонів La^{3+} .

Fig. 2. Dependence of the crystal lattice parameter (a) of La:YIG films on the content (X_{La}) of La^{3+} ions.

ням розтопу на ґранатоутворювальні компоненти в процесі росту плівок; в) зменшенням кількості розтопу за рахунок утворення крапель і напливів на ФЕС і оснастці.

Ці втрати не впливають на хемічний склад вирощуваних плівок на початковій стадії росту (при вирощуванні 4–5 плівок і при вмісті в тиглі 10–12 кг розчину-розтопу). Збільшення кількості

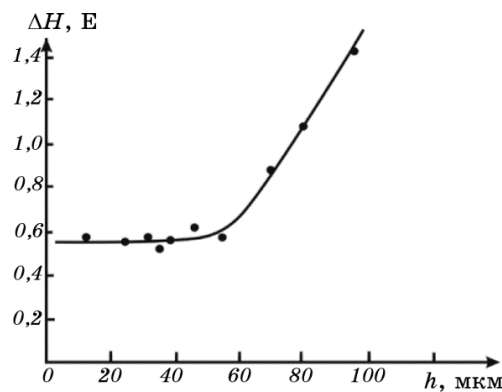


Рис. 3. Залежність ширини лінії (ΔH) ФМР від товщини (h) плівок La:ЗП.

Fig. 3. Dependence of the FMR line width (ΔH) on the thickness (h) of La:YIG films.

гранатоутворювальних оксидів застосовується в процесі вирощування серії із ≥ 6 плівок і полягає у добавлянні в тигель оксидів заліза, ітрію, лантану до 1% від їх початкових мас.

Наші дослідження і розрахунки показали, що для збереження сталої швидкості росту епітаксійної плівки La:ЗП завтовшки 60 мкм необхідно неперервно понижувати температуру розчину-розплаву з швидкістю у 0,035 град/хв. Для забезпечення відтворюваності властивостей товстих плівок La:ЗП при РФЕ їх вирощування необхідно здійснювати з розчинів-розтопів великої маси (10–12 кг) з підвищеним вмістом гранатоутворювальних оксидів. Це дає змогу звести до мінімуму зміну температури насити ΔT_n після вирощування кожної плівки і зберегти протягом часу вирощування партії плівок сталу швидкість росту.

В якості ілюстрації вищесказаного на рис. 4 наведено залежність зміни температури насити ΔT_n від товщини (h) вирощуваної плівки La:ЗП (1). З рисунку 4 видно, що вона є прямо пропорційною і має лінійний характер. На цьому рисунку також ілюструється залежність кількості вирощених з одного розтопу плівок La:ЗП з відтворюваними параметрами від їх товщини. Ця залежність має обернено пропорційний нелінійний характер. З кривої 2 видно, що з даного розчину-розтопу без поповнення в тиглі суміші гранатоутворювальних оксидів і PbO можна виростити 5–6 плівок La:ЗП товщиною 60–70 мкм з практично однаковими параметрами.

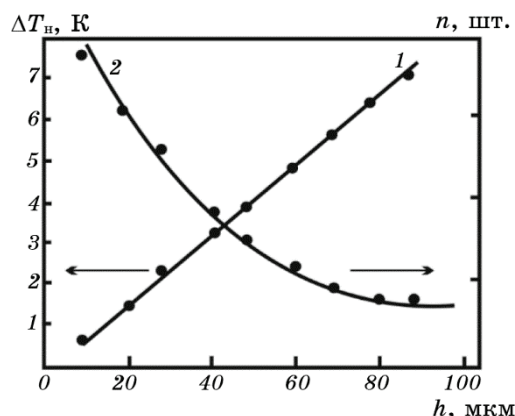


Рис. 4. Залежність зміни температури насити ΔT_n (1) і кількості одержаних плівок з відтворюваними властивостями (2) від товщини (h) плівок La:ЗП.

Fig. 4. The dependence of the change of the saturation temperature ΔT_s (1) and the quantity of films obtained with reproducible properties (2) on the thickness (h) of the La:YIG films.

На закінчення потрібно визнати, що заміна йонів Ітрію в ЗІГ йонами Лантану, на жаль, не дає змоги одержати плівки La:ЗІГ з вузькою лінією ФМР при товщинах, більших за 60 мкм.

4. ВИСНОВКИ

1. Для вирощування товстих плівок La:ЗІГ з мінімальними магнетними втратами підбрано оптимальні значення коефіцієнтів Бланка–Нільсена і розраховано склад шихти.
2. Щоб зменшити концентрацію Плюмбуму в плівках La:ЗІГ необхідно вирощувати їх за температур $T_p \geq 1224$ К і невеликих переохолоджень ($\Delta T \approx 10\text{--}20$ К).
3. Для забезпечення відтворюваності властивостей товстих плівок La:ЗІГ при їх серійному вирощуванні (≥ 6 плівок) необхідно здійснювати вирощування плівок з розчинів-розтопів великої маси (10–12 кг) та компенсувати втрати гранатоутворювальних оксидів (до 1% від їх початкових мас).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. И. Ющук, С. А. Юрьев, П. С. Костюк, В. И. Бондар, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, № 3 (57): 22 (2005).
2. L. V. Lutsev, A. M. Korovin, V. E. Bursian, S. V. Gastev, V. V. Fedorov, S. M. Suturin, and N. S. Sokolov, *NASA Astrophysics Data System*, No. 5: 1 (2016).
3. А. Гуревич, Г. Мелков, *Магнитные колебания и волны* (Москва: Наука: 1994).
4. H. L. Glass, *J. Cryst. Growth*, **33**, No. 1: 183 (1976).
5. C. Borghese, P. De Gasperis, and R. Tappa, *Solid State Comm.*, **25**: 21 (1978).
6. С. І. Ющук, *УФЖ*, **44**, № 9: 1099 (1999).
7. А. А. Балбашов, А. М. Червоненкис, *Магнитные материалы для микроэлектроники* (Москва: Энергия: 1979).
8. С. І. Ющук, С. О. Юр'єв, В. І. Бондар, В. Й. Ніколайчук, С. Б. Харамбура, *Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія «Електроніка»*, № 513: 153 (2004).
9. С. И. Ющук, С. А. Юрьев, П. С. Костюк, В. И. Николайчук, *ПТЭ*, № 5: 118 (2011).
10. С. І. Ющук, С. О. Юр'єв, І. Р. Зачек, В. В. Мокляк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **15**: № 3: 643 (2014).
11. А. Эшенфельдер, *Физика и техника цилиндрических магнитных доменов* (Москва: Мир: 1983) (пер. з англ.).

REFERENCES

1. S. I. Yushchuk, S. A. Yuryev, P. S. Kostyuk, and V. I. Bondar, *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, No. 3 (57): 22 (2005) (in Russian).

2. L. V. Lutsev, A. M. Korovin, V. E. Bursian, S. V. Gastev, V. V. Fedorov, S. M. Suturen, and N. S. Sokolov, *NASA Astrophysics Data System*, No. 5: 1 (2016).
3. A. Gurevich and G. Melkov, *Magnitnye Kolebaniya i Volny* [Magnetic Oscillations and Waves] (Moscow: Nauka: 1994) (in Russian).
4. H. L. Glass, *J. Cryst. Growth*, **33**, No. 1: 183 (1976).
5. C. Borghese, P. De Gasperis, and R. Tappa, *Solid State Comm.*, **25**: 21 (1978).
6. S. I. Yushchuk, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **44**, No. 9: 1099 (1999) (in Ukrainian).
7. A. Balbashov and A. Chervonenkis, *Magnitnye Materialy dlya Mikroelektroniki* [Magnetic Materials for Microelectronics] (Moscow: Energiya: 1979) (in Russian).
8. S. I. Yushchuk, S. O. Yuryev, V. I. Bondar, V. I. Nikolaichuk, and S. B. Harambura, *Visnyk Derzhavnoho Universytetu 'Lvivs'ka Politekhnikha'. Ser. 'Elektronika'*, No. 513: 153 (2004) (in Ukrainian).
9. S. I. Yushchuk, S. O. Yuryev, P. S. Kostyuk, and V. I. Nikolaichuk, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 5: 118 (2011) (in Russian).
10. S. I. Yushchuk, S. O. Yuryev, I. R. Zachek, and V. V. Moklyak, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **15**, No. 3: 643 (2014) (in Ukrainian).
11. A. Eschenfelder, *Fizika i Tekhnika Tsilindricheskikh Magnitnykh Domenov* [Physics and Technology of Cylindrical Magnetic Domains] (Moscow: Mir: 1983) (Russian translation).