ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 330-334

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 330-334

УДК 621.318:599.23

В.І. Бондар, С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, П.І. Юрчишин, І.П. Яремій[1]

Вирощування епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату з малими магнітними втратами

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, м. Львів
[1]Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Досліджено вплив складу і маси шихти для приготування розчину-розплаву на умови вирощування і якість епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату. Показано, що для отримання методом рідкофазної епітаксії серії бездефектних плівок з вузькою лінією феромагнітного резонансу і відтворюваними параметрами необхідно використовувати розчини-розплави великої маси та застосовувати їх додаткове перемішування під час росту.

Ключові слова: залізо–ітрієвий гранат, рідкофазна епітаксія, ферит-гранатові плівки, умови росту.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 3.01.2002

I. Вступ

Монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) знаходять застосування в пристроях аналогової обробки інформації в НВЧ діапазоні хвиль [1,2]. Однак прогрес в цій області гальмується недостатньо високою якістю плівок ЗІГ, яка характеризується кількома параметрами, найважливішим з яких є ширина лінії ΔH феромагнітного резонансу (ФМР). Ширина лінії ФМР визначає магнітні втрати НВЧ-пристрою. Чим менше значення ΔH, тим менші магнітні втрати. Задача отримання мінімальних значень ΔH залежить передусім від вибраної технології і кожної стадії технологічного процесу. Тому необхідно проаналізувати і дослідити вплив усіх технологічних факторів при рідкофазній епітаксії (РФЕ), щоб досягти повторюваності при вирощуванні плівок з вузькою лінією ФМР.

Процес отримання плівок ЗІГ методом РФЕ можна розділити на такі стадії: 1) вирощування кристалів галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) і виготовлення з них підкладок; 2) вибір вихідної маси і складу шихти; 3) приготування однорідного розчину-розплаву; 4) визначення технологічних режимів процесу росту (температури вирощування, ступеня переохолодження, швидкості обертання підкладки, швидкості росту та ін.); 5) установлення температурно-часових режимів введення підкладки і виводу ФЕС з розплаву і печі. В процесі кожного з цих технологічних етапів можуть виникнути дефекти, які в тій чи іншій мірі призведуть до розширення лінії ФМР плівок ЗІГ. Задача вибору технології зводиться до зменшення до прийнятного рівня дефектів і негативних факторів, що впливають на ширину лінії ФМР. Нижче розглянемо вплив складу, маси вихідної шихти і однорідності розчину-розплаву на значення ΔH та

Таблиця 1

Співвідношення вихідних оксидів, молярні коефіцієнти R_1, R_3, R_4 і температури насичення при вирощуванні плівок ЗІГ

№ шихти	Скади шихти, мол. %				Молярні відношення, відн. од.			Температури насичення, К
	PbO	B_2O_3	Fe_2O_3	Y_2O_3	R_1	R_3	R_4	
1	86,43	5,54	7,36	0,67	10,980	15,601	0,080	1203
2	86,46	5,54	7,37	0,63	11,698	15,606	0,080	1207
3	85,59	6,04	7,73	0,64	12,080	14,170	0,084	1213
4	84,86	5,42	9,00	0,72	12,500	15,657	0,097	1221
5	85,58	4,42	9,33	0,67	13,930	19,360	0,100	1223
6	84,85	6,83	7,82	0,50	15,640	12,420	0,083	1210
7	85,65	5,35	8,57	0,43	19,930	16,010	0,090	1216
8	82,53	5,35	11,63	0,49	23,740	15,426	0,121	1227
9	77,58	9,24	12,65	0,53	23,868	8,396	0,132	1241
10	81,76	5,24	12,50	0,50	25,000	15,603	0,130	1238

повторюваність основних параметрів плівок ЗІГ при вирощуванні серії плівок з одного і того ж розплаву.

II. Склади шихти для приготування розчинів-розплавів

Багатокомпонентність розчинів-розплавів, що використовуються для вирощування плівок ЗІГ, обумовлює складний взаємозв'язок між якістю плівки і складом шихти, який характеризується молярними відношеннями [3]:

$$R_1 = Fe_2O_3/Y_2O_3;\ R_3=PbO/B_2O_3;$$
$$R_4 = (Fe_2O_3+Y_2O_3)/(Fe_2O_3+Y_2O_3+PbO+B_2O_3).$$

Для того, щоб вибрати оптимальний склад шихти, ми досліджували склади з різним вмістом гранатоутворюючих оксидів і оксидів розчинника (табл. 1).

Критерієм вибору оптимального складу служили молярні відношення R_1, R_3 і R_4. При виборі молярного відношення R_1 визначальним фактором була умова наявності стійкої області кристалізації фази гранату в системі $(PbO\text{-}B_2O_3)$ - $(Fe_2O_3\text{-}Y_2O_3)$. З результатів фазового аналізу сумішей отримали, що при $R_1 = 11\text{-}30$ кристалізується тільки фаза гранату. Однак при $R_1 < 11$ (шихта 1, табл. 1) разом з гранатом кристалізується і ортоферит. В плівках ЗІГ, вирощених з шихти 1, мали місце ортоферитові включення. Причому, розміри цих включень залежать від R_1, тобто чим менше значення R_1, тим більше число включень і більші їх розміри.

Положення границі гранат-магнетоплюмбіт згідно до літературних даних [4] відповідає значенню $R_1 > 35$. Кристалізація магнетоплюмбіту проявляється в утворенні великих гексагональних пластин в розчині-розплаві, які можуть приєднуватись до поверхні вирощуваної плівки. З табл. 1 видно, що температура насичення зростає з ростом відношення R_1, що узгоджуються з даними [5].

При виборі молярного відношення R_3 визначальним фактором було зменшення в дифузійному шарі концентрації іонів Gd^{3+} і Ga^{3+}, які беруть участь в формуванні перехідного шару між підкладкою з ГГГ і плівкою з чистого ЗІГ [6]. В проведених нами дослідженнях при сходинковому травленні плівок ЗІГ в суміші концентрованих ортофосфорної H_3PO_4 і сірчаної H_2SO_4 кислот при температурі 420 К було помічено підвищення швидкості травлення при досягненні товщин ~ 0,3...0,5 мкм. Крім того, при цих товщинах в спектрах пропускання край поглинання деформувався, що свідчило про спотворення смуги поглинання іонів Fe^{3+} внаслідок зміни оточуючого кристалічного поля в перехідному шарі.

Для зменшення концентрації іонів Gd^{3+} і Ga^{3+} в дифузійному шарі необхідно зменшити розчинність підкладок в розплаві. Дослідження показали, що для отримання плівок з малою шириною лінії ФМР товщиною до 10 мкм необхідно використовувати розплави з невеликим вмістом оксиду бору. Як видно з табл. 1, значення коефіцієнта R_3, який визначає вміст оксиду бору в шихті, лежать в межах від 8,396 до 19,360, однак найбільш стабільними є розплави з R_3 = 15,6.

При виборі молярного відношення R_4 виходили з необхідності зменшення кількості іонів Pb^{2+} і Pt^{4+} в структурі плівок ЗІГ. Вплив цих іонів на якість ЗІГ розглянуто в [7]. Згідно табл.1, для забезпечення більш високої температури насичення необхідно, щоб молярне відношення R_4 було $\geq 8\cdot10^{-2}$. При вирощуванні плівок ЗІГ на ГГГ підкладках краще використовувати розплави з $R_4 \geq 0{,}10$. Склад шихти під №10 (табл. 1) ми використовували для отримання високоякісних плівок ЗІГ з вузькою лінією ФМР $\Delta H \leq 0{,}5$ Е.

III. Вплив вихідної маси шихти на параметри епітаксійних плівок ЗІГ

Для вибору оптимальної маси шихти необхідно встановити взаємозв'язок між масою і основними технологічними параметрами при забезпеченні відтворюваного росту плівок. В літературі [3,8] наводяться різні значення мас (0,5-2,4 кг) для вирощування плівок з ЦМД, але критеріїв для оцінки оптимальності використовуваної маси нема. Нами досліджено залежність температури насичення і якості отриманих феритових епітаксійних структур від маси шихти при вирощуванні серії плівок ЗІГ. Для дослідження використовували розплави з сумішей №№2 і 10 (табл. 1) масою 1,0, 2,5, 6,0 кг. В залежності від маси шихту наплавляли в платинові тиглі діаметром 80 або 120 мм.

В реальних умовах температуру насичення визначити важко, так як введення підкладки в розчин-розплав змінює температурний профіль і приводить до довготривалого температурного дрейфу. Тому при введенні підкладки в робочий об'єм печі необхідно вибирати такі швидкості переміщення, при яких підкладка з моменту входження в піч і до моменту заглиблення в розчин-розплав прийняла б температуру розчину-розплаву. Це дозволяє уникнути неконтрольованих пересичень, створюваних підкладкою разом з утримувачем при контакті з розплавом. Крім того, необхідно, щоб вплив керамічного штока на тепловий режим печі був мінімальним. Згідно з нашими дослідженнями, швидкість заглиблення підкладки в піч 2...3 см/хв і витримка її над розплавом на протязі 3 хв забезпечують нагрівання підкладки до температури розплаву. При відсутності витримки над розплавом відтворюваність плівок погіршувалась і зростала їх дефектність. Занадто довга витримка над розплавом

приводила до травлення підкладок парами оксиду свинцю і підвищеної дефектності плівок.

В табл. 2 наведені дані про зміни температури насичення розчинів-розплавів різної маси після вирощування з сталою швидкістю однієї плівки ЗІГ товщиною 10 мкм і діаметром 50,8 мм. Для

Таблиця 2

Зміна температури насичення розчинів-розплавів після вирощування однієї плівки

№ складу розплаву (див. табл. 1)	Маса шихти, кг	Температура насичення $T_н$, К	Ступінь переохолодж. ΔT, К	Зміна темп. насичення $\Delta T_н$, К	Розрах. значення $\Delta T_н$, К
	1,0	1200	12	-1,22	-0,64
2	2,5	1198	10	-0,44	-0,20
	6,0	1198	10	-0,18	-0,08
	1,0	1225	12	-1,05	-0,47
10	2,5	1223	10	-0,37	-0,14
	6,0	1223	10	-0,15	-0,05

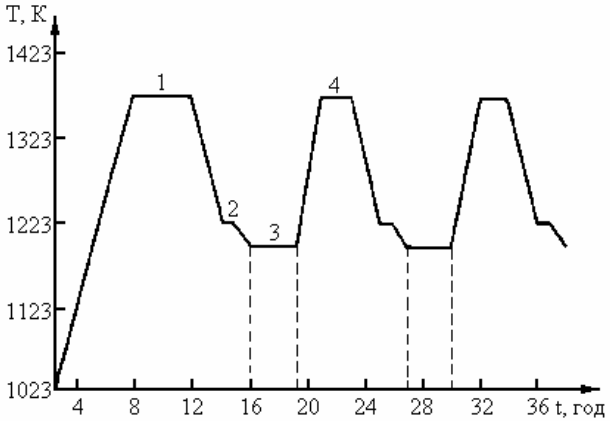

Рис. 1. Температурно-часовий графік вирощування плівок ЗІГ: 1 – гомогенізація розчину-розплаву; 2 – витримка перед ростом; 3 – ріст плівок; 4 – гомогенізація після 3-х етапів росту.

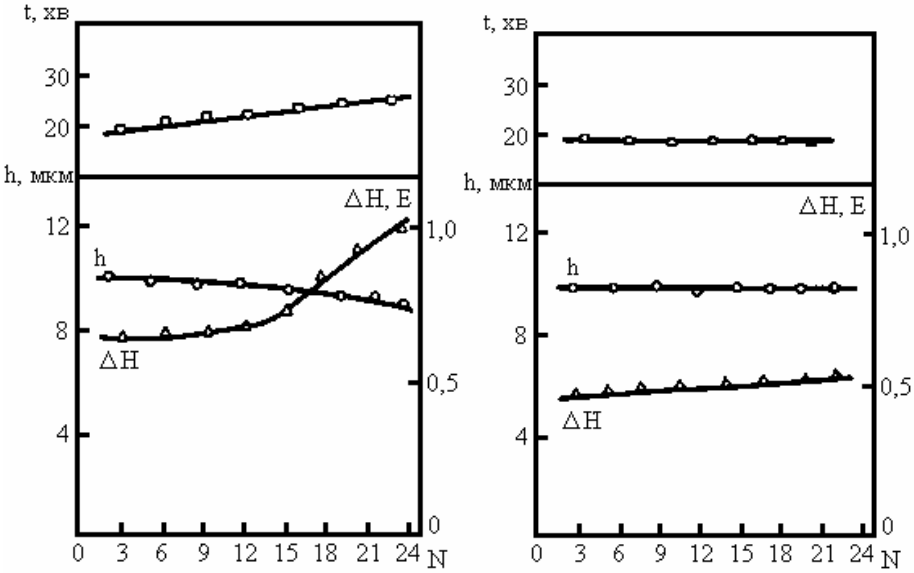

Рис. 2. Зміна параметрів плівок ЗІГ в залежності від числа етапів росту N. Вирощування без перемішування розплаву. ΔH – ширина лінії ФМР; h – товщина плівки; t – тривалість росту однієї плівки.

Рис. 3. Зміна параметрів плівок ЗІГ в залежності від числа етапів росту N. Вирощування з додатковим перемішуванням.

порівняння поруч наведені розраховані значення змін температури насичення, визначені із змін молярних відношень R_1, R_3, R_4 при рості однієї плівки ЗІГ з тими ж параметрами [4]. З табл. 2 видно, що розраховані значення $\Delta T_н$ помітно відрізняються від експериментальних. Хороше співпадання розрахованих і експериментальних даних отримується, якщо припустити, що в процесі росту плівок бере участь не весь об'єм розплаву, а тільки його частина. Справедливість цього припущення була підтверджена результатами експериментів з модельною рідиною (60 % гліцерину і 40 % води).

З картини потоків, які формувались в процесі обертання в рідині підкладки з ГГГ діаметром 50,8 мм з різними швидкостями (з реверсом і без нього) виявилось, що при цьому переміщується не весь об'єм рідини, а тільки деяка його частина ~ 0,2...0,5 в залежності від глибини занурення підкладкотримача. І якщо припустити, що при ізотермічній РФЕ з нерухомої частини розчину-розплаву перенесення гранатоутворюючих оксидів до фронту кристалізації здійснюється в основному в результаті дифузії ($D \approx 6 \cdot 10^{-6}$ см^2/с), то для цього, щоб вони потрапили в зону кристалізації з нижніх шарів розплаву, потрібно до 10 год. Отже, можна зробити висновок, що нерухома частина розчину–розплаву майже не бере участі в процесі росту плівки.

Для того, щоб залучити до процесу кристалізації весь об'єм розчину-розплаву, ми застосували примусове переміщування розплаву з допомогою мішалки [9]. При отриманні серії плівок з розчинів-розплавів масою 6.0 кг (склад 2, табл.1), з застосуванням додаткового переміщування і без нього, ріст плівок провадили по температурно-часовому графіку, показаному на рис. 1. На рисунках 2 і 3 наведені значення товщини цих плівок h і ширини лінії ФМР ΔH в залежності від кількості етапів росту N. З рис. 2 і 3 видно, що при вирощуванні плівок з додатковим перемішуванням розплаву зміна значень параметрів h і ΔH від плівки до плівки значно менша (~ 5 %), ніж без додаткового перемішування (~ 30 %). Це підтверджує зроблений вище висновок, що не весь об'єм розплаву бере участь в рості плівок. В обох випадках швидкість росту була сталою, а тривалість росту регулювалась для отримання плівок однакової товщини.

З табл. 2 видно, що при вирощуванні плівок ЗІГ необхідно використовувати розчини-розплави великої маси з підвищеним вмістом гранатоутворюючих оксидів для того, щоб звести до мінімуму зміну температури насичення і виростити з одного розплаву більше плівок з ідентичними параметрами. Дійсно, витримуючи однаковими від росту до росту товщину плівок h, швидкість росту f_p і температуру переохолодження ΔT, можна, знижуючи температуру росту на величину $\Delta T_н$ (табл. 2), отримати $n = \Delta T/\Delta T_н$ штук плівок з близькими параметрами. Наприклад з розплаву 2 (табл. 2) масою 1,0 кг при $f_p = const$ $\Delta T = 12$ К, $h = 10$ мкм, ∅50,8 мм отримаємо $n_1 = 12/1{,}22 = 10$ шт. плівок, а з маси 6.0 кг при тих же умовах $n_2 = 10/0{,}18 = 55$ шт. плівок ЗІГ з близькими параметрами. Результати досліджень показали, що найбільш прийнятливою для вирощування плівок товщиною 10 мкм і діаметром 50,8 мм є наважка шихти 12 кг, з якої можна отримати 109 плівок з близькими параметрами.

IV. Висновки

Оптимальний склад шихти при вирощуванні плівок ЗІГ методом РФЕ визначається молярними відношеннями R_1, R_3 і R_4, які повинні мати такі значення: $11 \le R_1 \le 30$; $R_3 = 15{,}6$; $R_4 \ge 0{,}08$. Плівки ЗІГ товщиною 10 мкм з вузькою лінією ФМР $\Delta H \le 0{,}5$Е і малими магнітними втратами були вирощені з розчину-розплаву з $R_1 = 25$; $R_3 = 15{,}603$ і $R_4 = 0{,}13$.

Установлено, що збільшення відносного вмісту гранатоутворюючих оксидів у шихті і вмісту заліза в складі останніх приводить до зростання температури насичення розчину-розплаву.

Щоб уникнути неконтрольованих пересичень розчину-розплаву, швидкість заглиблення підкладки з ГГГ в піч повинна становити 2...3 см/хв, а тривалість знаходження її біля поверхні розплаву перед зануренням – 3 хв.

Для забезпечення відтворюваності параметрів (товщини і ширини лінії ФМР) при вирощуванні серії плівок ЗІГ ріст необхідно провадити з розчинів-розплавів великої маси 6...12 кг з підвищеним вмістом гранатоутворюючих оксидів і з застосуванням додаткового перемішування, щоб скоротити до мінімального рівня зміни температури насичення $\Delta T_н$ від росту до росту.

В.І. Бондар *– аспірант кафедри фізики;*
С.І. Ющук *– доктор технічних наук, професор кафедри фізики;*
С.О. Юр'єв *– кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;*
П.І. Юрчишин *– науковий співробітник;*
І.П. Яремій *– молодший науковий співробітник.*

[1] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. *Магнитные колебания и волны.* Наука, Москва. 463 с. (1994).
[2] Х.Л. Гласс. Ферритовые пленки для СВЧ-устройств //*Труды института инженеров по электронике и радиоэлектронике*, **76**(2), сс. 64-72 (1988).
[3] S.L. Blank, J.W. Nielson. The growth of magnetic garnets by liquid phase epitaxy // *Journ. Cryst. Growth*, **17**, сс. 302-311 (1972).

[4] А.М Балбашов, А.Я Червоненкис. *Магнитные материалы для микроэлектроники.* Энергия, Москва. 217 с. (1979).
[5] В.М. Пузиков. Исследование процессов выращивания монокристаллических пленок феррогранатов жидкостной эпитаксией из раствора-расплава: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Харьков. политехн. ин-т. 22 с. (1977).
[6] С.И. Ющук. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната. //*ЖТФ*, **69**(12), сс. 62-64 (1999).
[7] С.І. Ющук. Вплив домішкових іонів свинцю і платини на ширину лінії феромагнітного резонансу епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату. //*УФЖ*, **44**(9), сс. 1099-1101 (1999).
[8] О.М. Коновалов, М.Б. Космына, В.М. Пузиков, О.П. Бальва. Эпитаксиальное выращивание пленок железо-иттриевого граната из раствора в расплаве //*Магнитные пленки*, В. школа, Минск. сс. 278-282 (1974).
[9] С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, П.С. Костюк. Деякі особливості вирощування плівок залізо-ітрієвого гранату з однорідними магнітними властивостями //*Вісник ДУ "Львівська політехніка". Теорія і проектування напівпровідникових та радіоелектронних пристроїв*. №289 сс. 90–94 (1995).

B.I. Bondar, S.I. Yushtchuk, S.O. Yur'ev, P.I. Yurchyshyn, I.P. Yaremiy[1]

The Growth of Iron-Yttrium Garnet Epitaxial Films with Inappreciable Magnetic Losses

National University "Lvivs'ka Polytechnica", 12, Bandery Str., Lviv
[1]Institute of Metalophisics named after G.V. Kurdyumova NAS of Ukraine

The influence of composition and mass of fusion mixture for a solute-melt preparation on conditions of growth and quality of iron-yttrium garnet epifilms is investigated. Is shown, that for deriving of a series of nondefected films with a narrow line of a ferromagnetic resonance and stable parameters by a method of a liquid phase epitaxy it is necessary to use a solute - melt of a major mass and to apply their padding stirring during the growth.