

С.І. ЮЩУК, С.О. ЮР'ЄВ, Н.Т. ПОКЛАДОК

Національний університет "Львівська політехніка"
(Вул. Степана Бандери, 12, Львів 79013; e-mail: s.o.yuryev@gmail.com)

**ВИРОЩУВАННЯ ТОВСТИХ
МОНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК
La-ЗАМІЩЕНОГО ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ
З ВІДНОВЛЮВАЛЬНИМИ ПАРАМЕТРАМИ**

УДК 539.23:621.318.1

Сформульовано основні принципи вирощування товстих (35–60 мкм) монокристалічних плівок La-заміщеного залізо-ітрієвого гранату $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ (La: ЗІГ) з відновлювальними параметрами при їх виготовленні. Плівки La: ЗІГ вирощували з переохолодженого розчину-розплаву (РР) оксидів Y_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 і розчинника $PbO-B_2O_3$ на підкладках з галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$. Для того, щоб звести до мінімуму впровадження в плівки іонів Pb^{2+} , які погіршують їх якість, епітаксію слід проводити при високих температурах і малих переохолодженнях РР. Установлено, що для збереження сталої швидкості росту і отримання плівок La: ЗІГ з відновлювальними параметрами необхідно використовувати РР великої маси (10–16 кг) і неперервно знижувати температуру розплаву з швидкістю 0,042 К/хв.

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

1. Вступ

Монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІГ) є перспективним матеріалом для твердотільної мікромініатюризації пристроїв надвисокочастотної (НВЧ) апаратури [1]. До НВЧ-пристроїв, працюючих на магнітостатичних хвилях (МСХ), висуваються дві основні вимоги: наявність мінімальних магнітних втрат при поширенні МСХ і висока частотна стабільність в робочому діапазоні температур. Магнітні втрати залежать від ширини лінії ΔH феромагнітного резонансу (ФМР). Чим вужча лінія ФМР, тим менші магнітні втрати. Значення робочої частоти визначають такі параметри, як намагніченість насичення і поле магнітної анізотропії. Велике практичне значення має збільшення потужності НВЧ-пристроїв на основі монокристалічних плівок ЗІГ. У зв'язку з цим виникає проблема отримання товстих, до

100 мкм товщини, монокристалічних плівок, які володіли б властивостями об'ємних монокристалів, у котрих параметр $\Delta H = 0,2-0,5$ Е.

Плівки ЗІГ вирощують методом рідкофазної епітаксії (РФЕ) на підкладках з монокристалів галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (ГГГ), отриманих по методу Чохральського (Czochralski). Через невідповідність параметрів кристалічної ґратки ЗІГ ($a_f = 12,376$ Å) і ГГГ ($a_s = 12,383$ Å) та їх коефіцієнтів теплового розширення не вдавалось виростити товсті плівки ЗІГ, бо при товщинах 15–20 мкм плівки розтріскуються внаслідок великих механічних напружень. На перших порах здавалось, що сама технологія вирощування плівок допоможе вирішити цю проблему.

Для зниження температури плавлення феритової шихти до останньої додають флюси, до складу яких входить оксид свинцю PbO . Іони свинцю Pb^{2+} , які володіють більшим іонним радіусом ($R(Pb^{2+}) = 1,29$ Å), ніж іони ітрію ($R(Y^{3+}) =$

= 1,015 Å), схильні заміщати останніх у додекаедричних положеннях гранату при вирощуванні феритової плівки. Вхідження іонів свинцю в ґратку ЗІГ збільшує її параметр.

Здавалось, що вхідженням свинцю в плівку ЗІГ можна керувати за допомогою контролю температури росту (T_p). Таким способом вдалось виростити плівки Pb:ЗІГ товщиною 110 мкм [2]. Однак, якість таких плівок є набагато гіршою, ніж плівок товщиною ≈ 10 мкм. Це пояснюється неможливістю точного контролю за вхідженням іонів Pb^{2+} в плівку, оскільки ступінь вхідження є надзвичайно чутливим до зміни температурних режимів і тому практично некерованим. Негативний вплив іонів Pb^{2+} на параметр ΔH відзначено в роботах [3–5].

Метою даної роботи є дослідження можливості вирощування товстих плівок ЗІГ з однорідними по їх площі фізичними властивостями і вузькою лінією ФМР. З цією метою параметр ґратки ферогранатової плівки a_f збільшували до параметра підкладки a_s шляхом часткового заміщення іонів Y^{3+} на іони La^{3+} , які володіють більшим іонним радіусом ($R(La^{3+}) = 1,22 \text{ \AA}$) і є немагнітними, отже, не впливають на магнітні втрати.

Для визначення первинної фази розчину-розплаву (РР) вводять так звані коефіцієнти Бланка-Нільсена [5], які є молярними відношеннями компонент в РР:

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{Fe_2O_3}{Y_2O_3 + La_2O_3}; \\ R_2 &= \frac{La_2O_3}{Y_2O_3}; \quad R_3 = \frac{PbO}{B_2O_3}; \\ R_4 &= \frac{Fe_2O_3 + Y_2O_3 + La_2O_3}{\Sigma_{\text{оксидів}}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Коефіцієнт R_1 характеризує межі області кристалізації гранату і визначає однорідність РР. Коефіцієнт R_4 характеризує вміст гранатоутворюючих компонент, зумовлюючи значення температури насичення розплаву (T_n). При зменшенні R_3 зростає в'язкість РР, а при збільшенні R_3 знижується композиційна стабільність поля ЗІГ, зростає леткість розчинника. Коефіцієнт R_2 визначають виходячи з необхідної концентрації у феритовій плівці заміщаючих іонів (наприклад, La^{3+}).

2. Експериментальна частина

Епітаксійні плівки $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ (La:ЗІГ) вирощували методом рідкофазної епітаксії на підкладках з ГГГ орієнтації (111) з переохолодженого РР гранатоутворюючих оксидів Y_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 і розчинника $PbO-B_2O_3$ загальною масою 12 кг. Ступінь переохолодження ΔT розчину-розплаву визначається різницею між температурами насичення T_n і вирощування T_p : $\Delta T = T_n - T_p$. Підкладки з ГГГ мали товщину 0,5 мм і діаметр 76,2 мм. Підкладки піддавали хіміко-механічній поліровці до 14 класу чистоти. Для епітаксійного вирощування використовували автоматизовану установку, в якій технологічними операціями керував комп'ютер. Температура в зонах печі підтримувалась з точністю $\pm 0,1 \text{ K}$.

Ширину лінії ФМР плівок La:ЗІГ вимірювали неруйнуючим методом в інтервалі частот 1,2–4,0 ГГц [6]. Намагніченість насичення плівок контролювали за допомогою вібраційного магнітометра [7]. Дослідження структури і складу епітаксійних плівок виконували за допомогою растрового електронного мікроскопа з рентгенівським мікроаналізатором "Сомебах".

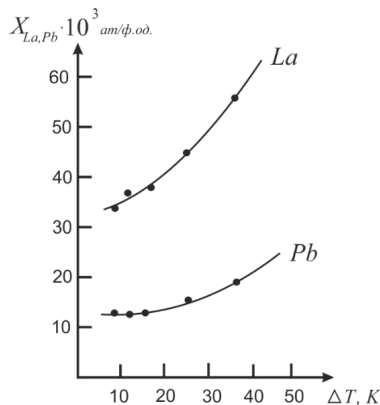
3. Дослідження вхідження в ферогранатову плівку іонів свинцю і лантану

При попередніх дослідженнях нами було встановлено, що параметр ґратки плівки La:ЗІГ лінійно зростає зі збільшенням вмісту іонів лантану [8]. На основі цього в результаті розрахунків було отримано, що при концентрації лантану близько 0,04–0,06 атомів на формульну одиницю параметр ґратки плівки La:ЗІГ досягає значення, характерного для параметра підкладки з ГГГ.

Були вирощені ферогранатові плівки з понад 10 різних складів шихти. Найбільш оптимальному з них відповідають такі співвідношення компонент (в мол.%) і молярні коефіцієнти:

$$\begin{aligned} PbO - 79,99; \quad B_2O_3 - 5,13; \quad Fe_2O_3 - 14,40; \\ Y_2O_3 - 0,43; \quad La_2O_3 - 0,05; \\ R_1 = 30; R_2 = 0,116; R_3 = 15,6; R_4 = 0,149; \\ T_n = 1233 \text{ K}. \end{aligned} \quad (2)$$

З даного складу шихти отримано плівки з хімічним складом, що відповідають формулі $Y_{2,958}La_{0,042}Fe_5O_{12}$.



Залежність вмісту (X) іонів La³⁺ та Pb²⁺ в плівках La:ЗІГ від ступеня переохолодження ΔT

Як згадувалось вище, параметр ґратки плівки ЗІГ також може збільшуватись за рахунок входження до її складу іонів Pb²⁺, що є вкрай небажаним, оскільки товсті плівки Pb:ЗІГ володіють неоднорідними по їх площі магнітними властивостями, низькою якістю поверхні, великими магнітними втратами. Тому ціллю нашого дослідження було встановити такі умови вирощування, щоб параметр ґратки плівки ЗІГ зростав за рахунок входження в кристалічну структуру саме іонів лантану, а не іонів свинцю.

На рисунку наведено вмісти іонів La³⁺ і Pb²⁺ в плівках La:ЗІГ в залежності від температури переохолодження РР. Видно, що вмісти іонів X_{La} і X_{Pb} на формульну одиницю збільшуються з ростом ΔT, але для іонів La³⁺ це зростання виражене сильніше; крім того, було встановлено, що при однаковому ступені переохолодження РР впровадження іонів La³⁺ порівняно з іонами Pb²⁺ зростає при підвищенні температури росту. Отже, щоб зменшити концентрацію свинцю в La:ЗІГ плівках, необхідно їх вирощувати при більш високих температурах і невеликих переохолодженнях.

Використовуючи формулу, запропоновану в [2] для розрахунку параметра ґратки плівок ЗІГ з додекаедричним заміщенням, можна оцінити внесок іонів La³⁺ в розмір параметра ґратки плівок La:ЗІГ і порівняти його з внеском від іонів Pb²⁺:

$$a_x = 12,376 + \frac{1}{3}x \cdot 2,23(r_R - 1,015), \quad (3)$$

де 12,376 – параметр ґратки чистого ЗІГ; 1,015 і r_R – радіуси додекаедричних іонів Y³⁺ і заміщаючого елемента R в Å: r(Pb²⁺) і r(La³⁺).

З рисунка при ΔT = 20 К отримуємо X_{Pb} = 0,012, а X_{La} = 0,038. З (3) знайдемо зміну параметра ґратки, яка може бути спричинена іонами лантану і свинцю при переохолодженні РР ΔT = 20 К. Виявляється, що зростання параметра ґратки, викликане входженням іонів La³⁺: Δa_x(La) = 0,0059 Å, більш ніж у два рази перевищує величину зростання, викликаного іонами Pb²⁺: Δa_x(Pb) = 0,0024 Å. При ΔT = 30 К (див. рисунок) отримуємо Δa_x(La) = 0,0087 Å, а Δa_x(Pb) = 0,0037 Å.

Оскільки при високих температурах росту (малих переохолодженнях) входження іонів свинцю з розчину-розплаву в феритову плівку є мінімальним, то хімічний склад плівки, в основному, визначається вихідним складом шихти. Це робить процес вирощування більш технологічним завдяки високій повторюваності результатів (40–50)%.

4. Отримання ферогранатових плівок з відтворюваними параметрами

При виборі стратегії росту товстих плівок методом РФЕ слід враховувати виснаження РР під час вирощування, пов'язане з такими факторами: 1. Випаровуванням свинцю в процесі росту і гомогенізації РР. 2. Збідненням розплаву на гранатоутворюючі компоненти в процесі росту плівок. 3. Зменшенням кількості розплаву за рахунок утворення крапель і напливів на феритовій епітаксильній структурі (ФЕС) та оснастці. При виготовленні однієї ФЕС з двостороннім феритовим покриттям масу вилученого з розплаву гранату можна визначити з формули:

$$G = 2\pi\rho hR^2, \quad (4)$$

де R – радіус підкладки; h – товщина плівки; ρ = 5,17 · 10³ кг/м³ – густина гранату. Масові втрати гранатоутворюючих оксидів при цьому визначаються як:

$$\begin{aligned} A(Y_2O_3) &= \frac{G \cdot 45,13}{100}; & B(Fe_2O_3) &= \frac{G \cdot 53,95}{100}; \\ C(La_2O_3) &= \frac{G \cdot 0,93}{100}, \end{aligned} \quad (5)$$

де числа 45,13; 53,95 і 0,93 відповідно означають масові відсотки оксидів ітрію, заліза, і лантану в 1 молі фериту Y_{2,958}La_{0,042}Fe₅O₁₂, який вирощується з шихти (2). Перевівши втрати оксидів (5) в

молярні відсотки, можна знайти зміни коефіцієнтів R_1 і R_4 .

Проведені дослідження показали, що при зростанні R_1 на одиницю T_n розплаву зменшується на 3 К, а збільшення R_4 на одиницю веде до зниження T_n на 21,7 К. Тому для отримання товстих La:ЗІГ плівок з відновлювальними параметрами необхідно використовувати великі маси розплаву 10–16 кг і по певному закону змінювати ростову температуру.

Внаслідок розрахунків встановлено, що для збереження сталої швидкості росту і отримання плівок з відновлювальними параметрами необхідно знижувати ростову температуру T_p на 3,79 К після вирощування кожної плівки товщиною 50 мкм. Що стосується втрат оксиду свинцю за рахунок випаровування, то згідно з літературними даними [2] і нашими дослідженнями їх внесок у зміну T_n незначний і ним можна знехтувати.

Оскільки розчин-розплав масою 10–16 кг може зберігати свої властивості при переохолодженні на 25–30 К, то з нього без додавання в тигель гранатоутворюючих оксидів і РbО можна виростити $n = 25 \text{ К}/3,79 \text{ К} \approx 6$ шт. плівок La:ЗІГ товщиною 50 мкм практично з однаковими параметрами. Якщо швидкість росту плівок La:ЗІГ становить $f_p = 0,56 \text{ мкм/хв}$, то тривалість вирощування однієї плівки $t_p = 50 \text{ мкм}/0,56 \text{ мкм/хв} = 89,3 \text{ хв}$. У цьому випадку швидкість неперервного зниження температури розплаву при серійному вирощуванні плівок повинна становити $3,79 \text{ К}/89,3 \text{ хв} = 0,042 \text{ К/хв}$.

Таким чином, для забезпечення відтворюваності властивостей товстих плівок La:ЗІГ при РФЕ їх ріст необхідно проводити з РР великої маси з контрольованим вмістом гранатоутворюючих оксидів. Це дозволить звести до мінімуму зміну температури

Режими вирощування і фізичні параметри La:ЗІГ плівок

№ зразка	Температура росту, К	Швидкість росту, мкм/хв	Ступінь переохолодження, К	Товщина плівки, мкм	Ширина лінії ФМР, Е
1	1122	0,53	11	27,9	0,56
2	1213	0,57	20	34,7	0,56
3	1213	0,56	20	34,4	0,47
4	1216	0,56	17	50,9	0,55
5	1209	0,61	24	62,3	0,71

ри насичення після вирощування кожної плівки і зберегти протягом часу вирощування партії плівок сталу швидкість росту.

На завершення відзначимо, що вирощені нами товсті плівки La:ЗІГ володіли дзеркальною поверхнею без видимих дефектів.

В таблиці наведено деякі технологічні і фізичні параметри кількох La:ЗІГ плівок, вирощених з розплаву феритової шихти (2).

5. Висновки

1. Щоб звести до мінімуму зміну температури насичення розчину-розплаву і тим самим забезпечити відтворюваність властивостей серії товстих плівок La:ЗІГ при їх вирощуванні методом РФЕ, необхідно використовувати РР великої маси (10–16 кг) з контрольованим вмістом гранатоутворюючих оксидів.

2. Для зменшення концентрації свинцю в плівках La:ЗІГ, необхідно їх вирощувати при більш високих температурах і невеликих переохолодженнях.

3. Для збереження сталої швидкості росту товстих плівок La:ЗІГ впродовж усієї тривалості вирощування необхідно неперервно понижувати температуру розчину-розплаву з швидкістю 0,042 К/хв.

- L.V. Lutsev, A.M. Korovin, V.E. Bursian, S.V. Gastev, V.V. Fedorov, S.M. Suturin, N.S. Sokolov. Low-relaxation spin waves in laser-molecular-beam epitaxy grown nanosized yttrium iron garnet films. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 182402 (2016).
- H.L. Glass. Growth of thick single-crystal layers of yttrium iron garnet by liquid phase epitaxy. *J. Cryst. Growth* **33** (1), 183 (1976).
- M. Shone. The technology of YIG film growth. *Circuits Systems and Signal Processing* **4** (1–2), 89 (1985).
- С.І. Ющук. Вплив домішкових іонів свинцю і платини на ширину лінії феромагнітного резонансу епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату. *УФЖ* **44** (9), 1099 (1999).
- А.М. Балбашов, А. Я. Червоненкис. *Магнитные материалы для магнитоэлектроники* (Энергия, 1979).
- S.I. Yushchuk, S.A. Yur'ev, P.S. Kostyuk, V. I. Nikolaychuk. A proximate and nondestructive quality control of epitaxial ferrogarnet films. *Instrum. Exp. Tech.* **54** (5), 712 (2011).
- С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, І.Р. Зачек, В.В. Мокляк. Діагностика намагніченості ферогранатових плівок. *ФХТТ* **15** (3), 643 (2014).
- С.И. Ющук, С.А. Юрьев, П.С. Костюк и др. Исследование влияния скорости роста на качество толстых эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната. *Тези*

сы докл. XII Всесоюзн. школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (Новгород, 1990), с. 10.

Одержано 07.08.18

S.I. Yushchuk, S.O. Yuryev, N.T. Pokladok

GROWING OF THICK SINGLE-CRYSTALLINE
La-SUBSTITUTED YTTRIUM-IRON GARNET FILMS
WITH REPRODUCIBLE PARAMETERS

S u m m a r y

Basic principles of growing the thick (35–60 μm) single-crystalline La-substituted yttrium-iron garnet ($\text{Y}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$,

La:YIG) films with reproducible parameters have been formulated. La:YIG films are grown on gallium-gadolinium garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) substrates from a supercooled melt-solution (MS) consisting of Y_2O_3 , La_2O_3 , and Fe_2O_3 oxides and the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ solvent. In order to minimize the implantation of Pb^{2+} ions into the films, which degrades the film quality, the epitaxy has to be performed at high temperatures and a low MS supercooling. It is found that, in order to maintain a constant growth rate of La:YIG films with reproducible parameters, a large MS mass (10–16 kg) has to be used, and the MS temperature has to be permanently lowered at a rate of 0.042 K/min.