

С.І. Ющук, С.О. Юр'єв, В.В. Мокляк*, В.Й. Ніколайчук,
О.М. Горіна, О.Б. Біленька

Вплив структурних дефектів епітаксійних ферит-гранатових плівок на їх магнітні властивості

Національний університет "Львівська політехніка", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79046, E-mail: svyryev@mail.ru
*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бул. Акад. Вернадського, 36, м. Київ, Україна, 03680 МСП

Проведено дослідження дефектів, що спостерігаються в підкладках з галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) з орієнтаціями (110), (100) і (111) і в епітаксійно вирощених плівках залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ). Показано, що ширина лінії феромагнітного резонансу суттєво залежить від наявності дефектів в плівках ЗІГ. Встановлено, що найвищою якістю і мінімальними магнітними втратами володіють плівки ЗІГ з товщинами 2...8 мкм, вирощені на бездефектних підкладках з ГГГ орієнтації (111), що пройшли шліфовку і поліровку поверхні до 14 класу чистоти.

Ключові слова: плівки ферит-гранатів, структурні дефекти, феромагнітний резонанс.

Стаття поступила до редакції 15.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Монокристалічні плівки ферит-гранатів є перспективними матеріалами для застосування в мікроелектроніці [1], надвисокочастотній (НВЧ) техніці [2], в якості сенсорів магнітного поля і електричного струму [3]. В кожному окремому випадку вимагається матеріал з певною сукупністю властивостей (товщини, намагніченості, анізотропії, ширини лінії феромагнітного резонансу (ФМР) тощо), що досягається підбором оптимального хімічного складу і технологічного процесу для вирощування плівок високої якості з мінімальною кількістю дефектів.

Найбільш цікавим для застосування в НВЧ – приладах, що працюють на спінових і магнітостатичних хвилях (МСХ), є монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату $Y_3Fe_5O_{12}$, які володіють однорідним розподілом внутрішнього магнітного поля і вузькою лінією ФМР. Чим вужча ширина лінії ФМР, тим менші магнітні втрати. Намагніченість насичення і поле магнітної анізотропії визначають величину робочої частоти. Якість феритової плівки залежить також від однорідності її товщини і магнітних параметрів по площі феритової епітаксійної структури (ФЕС), від наявності або відсутності механічних напружень, сторонніх домішок і ростових дефектів. У зв'язку з цим становить інтерес дослідження впливу

кристалічної орієнтації підкладок і природи дефектів на якість епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату.

I. Експериментальна частина

Плівки ЗІГ вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладок з галій-гадолінієвого гранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ орієнтації (110), (100) і (111) в перенасичений розчин-розплав феритової шихти з використанням розчинника $PbO \cdot V_2O_5$. Розплавлення шихти і вирощування плівок проводилось у платинових тиглях. Температуру насичення (T_H) розчину-розплаву визначали як температуру початку росту плівки на зануреній в нього підкладці.

Підкладки вирізали з монокристала ГГГ, вирощеного методом Чохральського, з наступною їх шліфовкою і поліровкою до 14 класу чистоти. Товщина підкладок становила 0,5 мм. Для виготовлення підкладок використовували поряд з якісними монокристалами і такі, що мали дефекти у вигляді дислокацій і включень іридію. Поява зерен іридію трикутної або шестикутної форми (рис. 1) пов'язана з особливістю вирощування монокристалів ГГГ з застосуванням іридієвого тигля.

Для епітаксійного вирощування використовували автоматизовану установку, в якій технологічними операціями керував комп'ютер. Температура в зонах

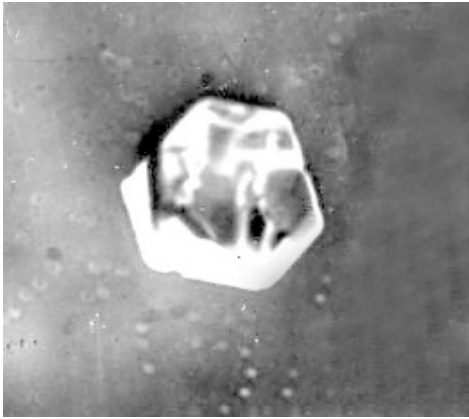


Рис. 1. Включення зерен іридію шестикутної форми на підкладці з ГГГ. Збільшення $\times 250$.

печі підтримувалась з точністю $\pm 0,1$ °С. Товщини вирощених плівок становили 2...8 мкм. Для вимірювання товщини ферит-гранатових плівок використовували оптичний інтерференційний метод. Інтерференційна картина утворюється під час вимірювання спектрів пропускання при падінні світлового променя на зразок в напрямі, близькому до нормалі. Спектри пропускання ФЕС отримували з допомогою спектрофотометрів Spesord M-40 і Spesord 75 IR. Похибка вимірювань товщини плівок не перевищувала 2 %.

Ширину лінії ФМР плівок ЗГГ вимірювали методом "магнітної ями" [4], в якому область локалізації вимірювань становить 0,4 мм. Дослідження структури і складу епітаксійних плівок проводили з допомогою електронного мікроскопа з рентгенівським аналізатором Comebah.

Морфологію поверхні плівок досліджували з допомогою металографічних мікроскопів МИМ-9 і Neophot-21 з застосуванням світлопольного, темнопольного і поляризованого освітлень. Аналіз дефектів проводили як на травлених, так і на нетравлених зразках. Травник складався з суміші рівних частин концентрованих сірчаної і ортофосфорної кислот, яка добре виявляє дислокаційну структуру кристалів при температурах травлення 423...433 К [5].

II. Вплив кристалічної орієнтації підкладок з ГГГ на ширину лінії ФМР і морфологію поверхні плівок ЗГГ

В нашій роботі [6] було вивчено вплив якості обробки, виду і кількості дефектів підкладок з ГГГ орієнтації (111) на ширину лінії ФМР плівок ЗГГ. Було показано, що плівки товщиною 5 мкм, вирощені на підкладках з ГГГ (111), підданих механічній шліфовці і поліровці, хіміко-механічній і хімічній поліровці, і володіючих низькою дефектністю, мають вузьку лінію ФМР в межах 0,3...0,5 Е.

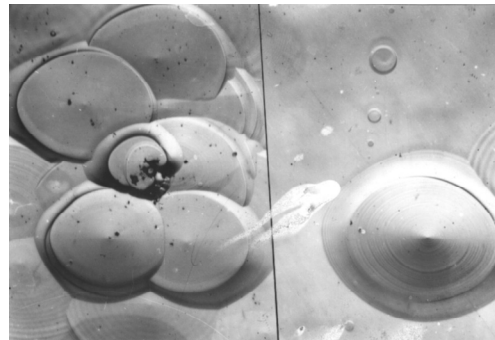


Рис. 2. Конусоподібні горбки-спіралі на поверхні плівок ЗГГ орієнтації (110). Збільшення $\times 400$.

Нижче наведені порівняльні результати дослідження плівок ЗГГ, вирощених з одного розчину-розплаву шихти на підкладках з ГГГ орієнтацій (110), (100) і (111), виготовлених по однакової технології.

При використанні підкладок (110) температура насичення розчину-розплаву була нижчою від T_n при використанні підкладок (111) на 10 К. Швидкість росту плівок (110) дуже мала, становить 0,05 мкм/хв і слабо залежить від ступеня переохолодження розчину-розплаву. На поверхні плівок (110) спостерігаються спіралі росту, очевидно, пов'язані з гвинтовими дислокаціями (рис.2). При зростанні перенасичення розчину-розплаву в структурі ЗГГ-плівок (110) спостерігаються врошені кристаліти ортофериту ітрію, які з'являються в об'ємі розплаву внаслідок спонтанної кристалізації. Товщини вирощених плівок (110) не перевищували 2 мкм.

Для бездефектної плівки орієнтації (111) ширина лінії ФМР $\leq 1,0$ Е, а у випадку плівки ЗГГ орієнтації (110) вона зростає до 7,5 Е. Очевидно, це обумовлено значною кількістю скупчень конусоподібних горбків-спіралей на поверхні плівки (110) (рис.2) і підвищеним вмістом іонів Pb^{2+} , пов'язаним з малими швидкостями росту і великими переохолодженнями розчину-розплаву [7].

Ріст плівок ЗГГ на підкладках орієнтації (100) відбувається за механізмом зародкування. Швидкість росту таких плівок порівняно з плівками орієнтації (111) при тих же переохолодженнях є більшою в 1,3 рази. Поверхня плівок (100) шорстка з спіральними горбками, причому, при зростанні перенасичення розчину-розплаву розміри горбків зменшуються. Плівки з товщинами більше 5 мкм практично непрозорі у видимій області світла через велике внутрішнє поглинання і розсіювання на шорсткій структурі. Це унеможливує визначення товщини епітаксійних шарів (100) ЗГГ оптичним методом.

Для плівок ЗГГ орієнтації (100) ширина лінії ФМР є значною і становить 2,5 Е, що пояснюється недосконалістю структури плівок, які виростають за механізмом зародкування. Нерівна, шорстка поверхня перешкоджає поширенню спінових хвиль в епітаксійному ферит-гранатовому шарі, тому ці плівки є непридатними для застосування в НВЧ-техніці.

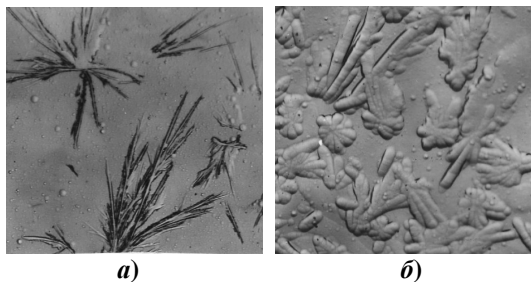


Рис. 3. Мікрофотографії дендритних кристалів: *a* - в підкладці з ГГГ ($\times 200$); *б* - в плівці ЗГГ ($\times 200$).

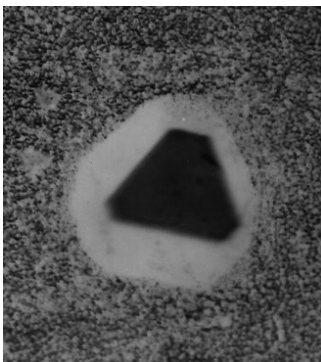


Рис. 4. Вихід зерна іридію на поверхню ферит-гранатової плівки ($\times 250$).

III. Дефекти підкладок та їх вплив на якість ферит-гранатових плівок

Щоб виростити феритові плівки високої якості, необхідно особливу увагу приділяти вибору підкладок. Невідповідність між параметрами решітки в системі плівка-підкладка веде до утворення дислокацій і механічних напружень, які негативно впливають на поширення і характеристики МСХ [8]. Великі механічні напруження призводять до появи тріщин і руйнування плівки, яке відбувається у випадку, коли різниця параметрів решіток плівки і підкладки $\Delta a \geq 0,018 \text{ \AA}$ [9]. Механічні напруження можна зменшити, якщо підігнати параметр решітки плівки $a_f = 12,376 \text{ \AA}$ до параметра підкладки з ГГГ $a_s = 12,382 \text{ \AA}$ шляхом уведення в структуру плівки іонів з великими радіусами (Pb^{2+} , Pt^{4+} , La^{3+} , Gd^{3+} та ін.) [10,11]. Так, при упродовженні іонів свинцю в плівку ЗГГ параметр її кристалічної решітки збільшується на $0,013 \text{ \AA}$ на кожний ваговий відсоток Pb^{2+} [9]. Зазвичай, кількість свинцю, необхідна для усунення різниці параметрів решіток в системі плівка ЗГГ – підкладка з ГГГ, знаходиться в межах 0,5...1,0% ваг.

На напруження в плівці впливає також невідповідність температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівки і підкладки, причому цей вплив проявляється в найбільшій мірі при температурах, коли різниця в параметрах решіток досягає великих значень.

Максимально допустимі напруги в плівці обумовлюють її товщину. Якщо для плівок ЗГГ, що

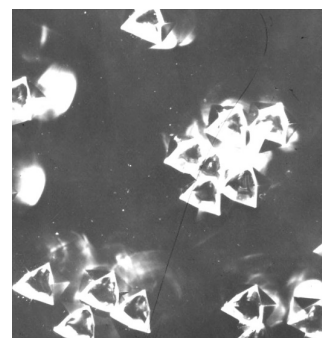


Рис. 5. Темнопольне зображення дислокаційних ямок травлення на плівці ЗГГ ($\times 150$).

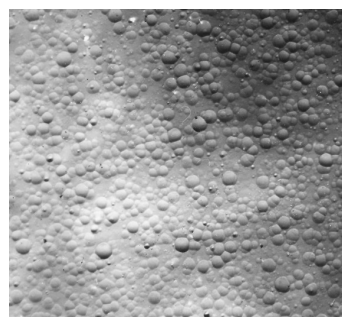


Рис. 6. Луската структура поверхні плівки ЗГГ ($\times 200$).

знаходяться в розтязі, напруга становить значення $\leq 3 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$, тріщини не спостерігаються і при товщинах до 10 мкм [1]. Згідно [12] внесок механічних напружень в зростання ширини лінії ФМР плівок ЗГГ становить 0,2 Е. Спостерігалось сильне загасання феромагнітного резонансу, викликане механічними напруженнями при деформації плівки.

Дефекти, пов'язані з недосконалістю підкладок, безпосередньо залежать від якості кристалів ГГГ і технології їх обробки. До дефектів кристалів, які успадковуються епітаксійними плівками, належать дендритна ліквіація, включення інших фаз, дислокації, подряпини тощо. Ліквіація – неоднорідність хімічного складу і, як наслідок, структури кристала, що приводить до виникнення напружень, пов'язаних з локальними змінами параметра кристалічної решітки підкладки. Дендритні кристаліти в основному розміщуються на краях підкладок (рис. 3,*a*), де спостерігаються ділянки з підвищеною густиною дислокацій.

Плівка ЗГГ, вирощена на такій підкладці, повторює її рельєф в тих же периферичних зонах (рис. 3,*б*). Зазвичай спостерігається відхилення орієнтації кристалітів від орієнтації матриці підкладки, що приводить до локальних відхилень від заданого напрямку осі магнітної анізотропії в плівках ЗГГ [5].

Виникнення дендритних включень пов'язують з порушенням хімічного складу в периферичних зонах кристалів [5]. Проведений нами поелементний мікрозондовий аналіз областей з дендритними включеннями в підкладках з ГГГ не виявив відхилень складу від стехіометричного. В той же час

зафіксована присутність дендритних кристалітів переважно в місцях з підвищеною густиною дислокацій дає привід пов'язати їх з наявністю напружених областей кристала.

Якщо в підкладці присутні зерна іридію (рис.1), то в місцях їх виходу на поверхню підкладки плівка ЗІГ не росте. На рис.4 показано вихід зерна іридію на поверхню ферит-гранатової плівки.

Навколо зерен іридію в плівці ЗІГ виникають дислокації, які створюють напружені області. При травленні такої плівки ЗІГ в гарячій ортофосфорній кислоті на протязі 5 хв. напружена область навколо включення іридію повністю витравлюється (рис.4).

IV. Ростові дефекти плівок ЗІГ

До дефектів росту плівок належать дефекти, обумовлені технологічними особливостями рідкофазної епітаксії. Під час епітаксійного росту можливе утворення ямок травлення на плівках в місцях напружень. На рис.5 наведено темнопольне зображення ямок травлення. Навколо скупчення ямок видно поля напружень. Часто на границі розділу розплав-атмосфера активні пари РbО осаджуються на підкладку у вигляді конденсованих крапель і реагують з її поверхнею, створюючи шорсткості, і в кінцевому рахунку – лускату структуру поверхні плівки (рис.6).

У ряді випадків при рідкофазній епітаксії можливе захоплення крапель розчину - розплаву на кінцевій стадії росту плівки. Внаслідок великого градієнта температури відбувається спонтанна кристалізація крапель. На рис.7,а наведена крапля зі сходинок і з розтравленою парами РbО поверхнею. Сходинок на краплі утворились від обертання підкладки. В деяких випадках на краплях спостерігаються включення ромбоподібних кристаліків (рис.7,б).

В роботі [13] такі включення ідентифікувались як кристаліки РbО, осаджені на підкладку на перших стадіях росту плівки. При наступних стадіях росту кристаліки заростають феритовою плівкою. Часто краплі викликають розтріскування і потовщення плівок, що приводить до неоднорідності їх магнітних властивостей.

Включення інших фаз в ферит-гранатових плівках виникають від неправильного вибору технологічних коефіцієнтів $R_1...R_4$, які визначають склад розчину-розплаву [14]. Виникнення в плівці первинної фази – частинок гранату, за складом близьких з плівкою, відбувається, якщо розчин-розплав тривалий час знаходиться в перенасиченому стані. Включення вторинних фаз, наприклад, ортофериту, магнетопломбіту або гематиту можуть приєднуватись до плівки в процесі її видалення з розчину-розплаву після завершення процесу вирощування. Корируючи молярні коефіцієнти $R_1...R_4$, можна запобігти осадженню інших фаз. Однак, при вирощуванні плівок з розплавів, що містять активні оксиди РbО-В₂О₃, дуже важко уникнути дефектів, які виникають внаслідок часткового розчинення підкладки з ГГГ. Внаслідок

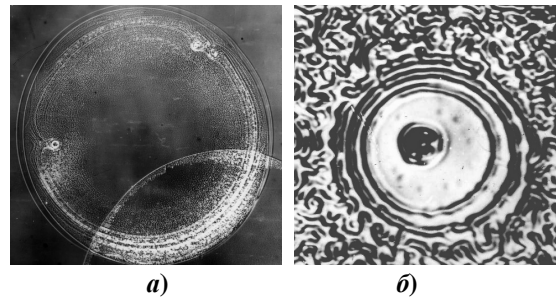


Рис. 7. Краплі розчину-розплаву на плівці ЗІГ зі сходинок(а, б), протравленою поверхнею (а) і включеннями чужерідних кристаліків (б). а: $\times 150$, б: $\times 250$.

цього розчин-розплав збагачується іонами галію і гадолінію, а у вирощеній плівці з'являється неоднорідний по товщині і хімічному складу шар [15].

Зростання магнітних втрат в плівках ЗІГ може бути викликано входженням в їх структуру іонів свинцю Рb²⁺ і платини Рt⁴⁺. Ці іони потрапляють в плівку з розчинника РbО-В₂О₃ і від часткового розчинення платиного тигля. Нами встановлено [7], що захоплення іонів Рb²⁺ і Рt⁴⁺ плівкою під час росту зростає при збільшенні швидкості росту, яка є пропорційною до ступеня переохолодження розплаву. Для кожного складу розплаву існує швидкість росту, при якій вирощена плівка характеризується мінімальним значенням ширини лінії ФМР. Поява цих мінімумів пояснюється рівноважним входженням в плівку домішок свинцю і платини, при якому виникає зарядова компенсація іонів Рb²⁺ і Рt⁴⁺. Нами підібрані технологічні режими, при яких виростають плівки ЗІГ з низькими значеннями ширини лінії ФМР, рівними 0,22...0,40 Е [15].

Крім структурних дефектів і сторонніх домішок суттєвими недоліками вирощених плівок є їх різнотовщинність і розкид магнітних параметрів по площі ФЕС. Різнотовщинність виникає через неоднакові швидкості росту плівки на різних ділянках підкладки, що, у свою чергу, обумовлено нерівномірним надходженням феритоутворюючих компонентів з розчину-розплаву в зону росту. При вирощуванні заміщених ЗІГ-плівок може спостерігатися розкид магнітних параметрів не тільки по площі, але й по товщині плівки [16].

Отже, магнітні властивості і якість епітаксійних ферит-гранатових плівок в рівній мірі залежать від правильного вибору режимів і акуратності проведення всіх технологічних операцій, починаючи з вирощування монокристалів ГГГ і виготовлення підкладок, і закінчуючи вирощуванням епітаксійних плівок. При урахуванні всіх факторів, які впливають на якість вирощуваних плівок, метод рідкофазної епітаксії дозволяє отримати практично бездефектні феритові епітаксійні структури.

Висновки

Найбільш структурно досконаліми з найкращими магнітними властивостями є епітаксійні

плівки ЗГ, вирощувані на підкладках з ГГГ орієнтації (111). Ширина лінії ФМР плівок ЗГ, вирощених на підкладках з орієнтаціями (110) і (100) велика і становить 7,5 і 2,5 Е, відповідно, по причині їх значної дефектності, обумовленої дислокаціями і влученнями кристалітів з іншою структурою. Це робить такі плівки непридатними для застосування в техніці. Для отримання плівок ЗГ з шириною лінії ФМР в межах 0,3...0,5 Е необхідно їх вирощувати на бездефектних підкладках орієнтації (111), які пройшли обробку поверхні до 14 класу чистоти.

Ющук С.І. – доктор технічних наук, професор кафедри фізики;
Юр'єв С.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник спільної навчально-наукової лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”;
Ніколайчук В.Й. – асистент кафедри вищої математики;
Горіна О.М. – кандидат педагогічних наук, доцент кафедри фізики;
Біленька О.Б. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] A.M. Balbashov, A.Ja. Chervonenkis, *Magnitnye materialy dlja mikroelektroniki* (Jenergija, Moskva, 1979).
- [2] S.I. Jushhuk, S.A. Jur'ev, P.S. Kostjuk, V.I. Bondar, *TKJeA* 57(3), 22 (2005).
- [3] S.B. Ubizskii, I.M. Syvorotka, P.M. Vetoshko, 10-th Intern. Conf. on Thin Films, Salamanca (Spain) 9 (1996).
- [4] N.G. Soluhin, S.M. Bragin, V.G. Tugarin, *Obzory po jelektronnoj tehnike, serija "Materialy"* 1, 32 (1989).
- [5] P. Chaundhari, *JEEE Transactions on magnetics* 8(9), 333 (1972).
- [6] S.I. Jushhuk, P.S. Kostjuk, V.I. Loboiko, *Neorganicheskie materialy* 38(2), 233 (2002).
- [7] S.I. Jushhuk, *UFZh* 44(9), 1099 (1999).
- [8] N.I. Ljashenko, V.M. Talalaevskij, L.V. Chevnyuk, *Radiotekhnika i jelektronika* 42(5), 635 (1997).
- [9] W. Tolksdorf, G. Bartels, G. Espinosa, P. Holst, D. Mateika, F. Welz, *Journ. Cryst. Growth* 17, 322 (1972).
- [10] H. Levinstein, S. Licht, R. Landorf, S. Blank, *Appl. Phys. Lett.* 19(11), 486 (1971).
- [11] M.F. Elliott, *AIP Conf. Proc.* 29(4), 115, (1976).
- [12] R.C. Linares, E.L. Sloan, *Journ. Cryst. Growth* 27(2), 249 (1974).
- [13] M. Pardavi-Horvath, *Prog. Crystal Growth Character* 5, 175 (1982).
- [14] S.L. Blank, J.W. Nielsen, *Journ. Cryst. Growth* 17(0), 302 (1972).
- [15] C.I. Jushhuk, *ZhTF* 69(12), 62 (1999).
- [16] A.S. Kamzin, Ju.N. Mal'cev, *FTT* 39(7), 1248 (1997).

S.I. Yushchuk, S.O Yuryev, V.V. Moklyak*, V.J. Nikolaychuk,
 O.M. Gorina, O.B. Bilenka

Influence of Structural Defects in Epitaxial Ferrite-Garnet Films on their Magnetic Properties

*National university "Lvivska politehnika", 12, Bandery St, Lviv, 79046 E-mail: syuryev@mail.ru
 *G.V. KurdyumovInstituteForMetalPhysics, N.A.S. ofUkraine, 36 AcademicianVernadskyBoulevard,
 UA-03680 Kyiv-142, Ukraine*

The study of defects observed in substrates with gadolinium gallium garnet (GGG) with orientations (110), (100) and (111) and in epitaxial films grown of iron-yttrium garnet (YIG) were investigation. It is shown that the line width ferromagnetic resonance strongly depends on the presence of defects in YIG films. It was established that the highest quality and minimal magnetic losses have YIG films with a thickness of 2...8 μm grown on GGG defect-free substrates with orientation (111), which were grinding and polishing the surface to 14 grade purity.

Keywords: ferrite-garnet film, structural defects, ferromagnetic resonance.