

К. ф.-м. н. С. И. ЮЩУК

Украина, г. Львов

## МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОГРАНАТОВЫЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

*Рассмотрены способы улучшения магнитных параметров и увеличения толщины монокристаллических феррогранатовых пленок.*

*The improvement techniques of the magnetic parameters and thickness increase of the single-crystal ferromagnetic films are considered.*

Монокристаллические пленки ферритов-гранатов, или ферритовые эпитаксиальные структуры (ФЭС), все более привлекают внимание специалистов, работающих в микроволновой электронике. Это объясняется возможностью миниатюризации микроволновых (СВЧ) приборов за счет использования спиновых и магнитостатических (МСВ) волн и применения планарной технологии.

Основными параметрами ферритовых пленок являются намагниченность насыщения ( $4\pi M_s$ ), значение поля магнитной анизотропии ( $H_a$ ), ширина линии ( $\Delta H$ ) ферромагнитного резонанса (ФМР), толщина ферритового слоя. Намагниченность насыщения и поле магнитной анизотропии определяют значение рабочей частоты, а ширина линии ФМР — магнитные потери СВЧ-устройства. Чем уже ширина линии ФМР, тем меньше магнитные потери. Качество ферритовой пленки определяется также однородностью ее толщины и магнитных параметров по площади ФЭС, стабильностью последних в интервале рабочих температур.

Наиболее перспективным магнитным материалом для использования в планарных устройствах СВЧ-диапазона являются монокристаллические пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ)  $Y_3Fe_5O_{12}$ , обладающие однородным распределением внутреннего магнитного поля. Однако физические параметры пленок ЖИГ не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к ним разработчиками приборов. Ниже определены некоторые пути улучшения качества монокристаллических пленок ЖИГ, а также рассмотрены вопросы получения и исследования феррогранатовых пленок с частичным замещением ионов  $Fe^{3+}$  на немагнитные ионы  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и ионов  $Y^{3+}$  на ионы  $La^{3+}$ .

### Выращивание однородных по свойствам пленок ЖИГ

Пленки выращивали путем изотермического погружения монокристаллических подложек из галлий-гадолиниевого граната (ГГГ) ориентации (111) в

перенасыщенный раствор-расплав ферритовой шихты с использованием растворителя  $PbO-B_2O_3$ . Подложки вырезали из монокристалла ГГГ, выращенного по методу Чохральского, с последующей их шлифовкой и полировкой до 14 класса чистоты. Период кристаллической решетки ГГГ  $a=12,382 \text{ \AA}$ , а у ЖИГ  $a=12,376 \text{ \AA}$ . Основными параметрами раствора-расплава являются молярные коэффициенты Бланка — Нильсена [1, с. 159]:

$$R_1 = \frac{Fe_2O_3 + Sc_2O_3(Ga_2O_3)}{Y_2O_3 + La_2O_3}; R_2 = \frac{Fe_2O_3}{Sc_2O_3(Ga_2O_3)};$$

$$R_3 = \frac{PbO}{B_2O_3}; R_4 = \frac{Fe_2O_3 + Sc_2O_3(Ga_2O_3) + Y_2O_3 + La_2O_3}{\sum \text{оксидов}};$$

$$R_5 = \frac{Y_2O_3}{La_2O_3} \quad (1)$$

Согласно [2, с. 181], для того, чтобы поле первичной фазы представляло собой фазу со структурой граната, коэффициент  $R_1$  должен находиться в пределах 12...25. Как показали наши исследования, наиболее качественные пленки ЖИГ получены из составов с молярными коэффициентами  $R_1=25$ ;  $R_2=10$ ;  $R_3=15,6$ ;  $R_4=0,138$ .

Исследование структуры и состава эпитаксиальных пленок выполняли с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором «Сомебах». Измерение параметров ФМР, в том числе и намагниченности насыщения, проводили по методу закороченного волновода [3, с. 269] на образцах диаметром 0,1 мм, изготовленных с помощью химического травления [4]. Параллельно контроль намагниченности насыщения проводили с помощью вибрационного магнитометра [5].

На рис. 1 приведена зависимость периода решетки ферритовой пленки  $a$  от скорости роста  $f$  (кривая 1). Как видно из графика, оптимальная скорость роста, при которой период решетки пленки ЖИГ равен периоду решетки подложки из ГГГ, составляет около 0,5 мкм/мин. На рис. 1 также приведена зависимость скорости роста от температуры переохлаждения раствора-расплава (кривая 2). График показывает, что скорость роста пленки прямо пропорциональна температуре переохлаждения. При больших переохлаждениях, а значит, и скоростях роста, возрастает количество ионов свинца

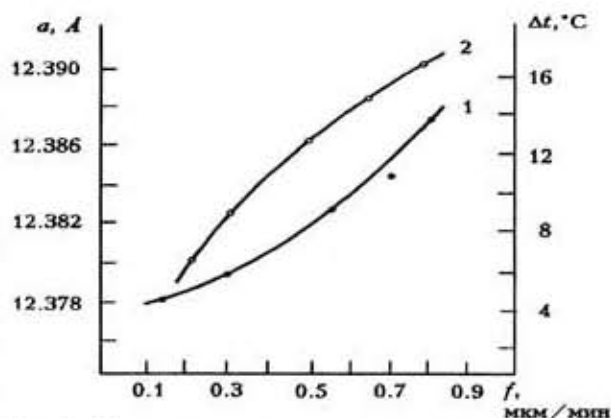


Рис. 1. Зависимость периода кристаллической решетки  $a$  пленки ЖИГ от скорости ее роста  $f$  (1) и скорости роста пленки  $f$  от степени переохлаждения  $\Delta t$  (2)

$Pb^{2+}$ , внедряющихся в пленку из растворителя [1, с. 167]. При регулируемом вхождении ионов  $Pb^{2+}$  в состав пленки можно увеличить период ее решетки до значения, характерного для подложки из ГГ, и вырастить толстые пленки ЖИГ толщиной до 100 мкм. Это связано с устранением механических напряжений, возникающих из-за несоответствия периодов решетки ЖИГ и ГГ [6, с. 185]. Недостатком таких пленок является сильное увеличение ширины линии ФМР ( $\Delta H \geq 0,85$  Э).

Для получения толстых ферритовых пленок с узкой линией ФМР часть ионов иттрия в ЖИГ замещалась на ионы лантана  $La^{3+}$ , которые немагнитны и имеют больший ионный радиус ( $r(Y^{3+})=1,06$  Å,  $r(La^{3+})=1,22$  Å [7, с. 15]). При толщине пленок 65...75 мкм параметр  $\Delta H$  находится в пределах 0,35...0,45 Э. При этом различие периодов решетки ферритовой пленки и подложки из ГГ не превышает 0,0002 Å. Это способствует устранению напряжений и дефектов в пленке, что, в свою очередь, уменьшает параметр  $\Delta H$ .

Одним из способов, позволяющих повысить качество толстых пленок ЖИГ, является управление скоростью роста в течение всего процесса. Ее изменения вызываются уменьшением концентрации гранатообразующих компонентов во всем объеме раствора-расплава, образованием концентрационного градиента на фронте кристаллизации, а также колебаниями температуры в реакторе. Для стабилизации скорости роста мы использовали программируемые снижение температуры и увеличение скорости вращения подложки.

При выращивании ферритовых пленок методом жидкофазной эпитаксии в настоящее время широко применяется одностороннее и реверсивное вращение горизонтальной подложки. Однако данные топологических исследований свидетельствуют о клиновидном увеличении толщины пленки от центра к краю подложки при таком способе перемешивания. Такое явление особенно заметно при высоких скоростях вращения подложки (а значит, и высоких скоростях роста пленки [8, с. 91]) и большим времени роста. Оно вызвано тем, что диффузионный слой в центре подложки имеет большую толщину, чем на краях, и к центральной части подложки уменьшается поступление гранатообразующих окислов. Это

сопровождается снижением скорости наращивания пленки, увеличением вероятности внедрения в структуру атомов растворителя. Наблюдающуюся неоднородность ширины линии ФМР по площади пленки [8, с. 91] можно объяснить неоднородным внедрением в додекаэдрическую подрешетку ЖИГ ионов  $Pb^{2+}$  из растворителя, которое возрастает при увеличении толщины диффузионного слоя. В эпитаксиальных структурах, полученных таким способом, можно использовать не более 20% площади.

Для вовлечения в процесс роста всего объема раствора-расплава и создания диффузионного слоя одинаковой толщины у поверхности подложки нами применена специальная мешалка, жестко крепящаяся к держателю подложки [8]. Лопасты мешалки захватывают свежий раствор-расплав из глубины тигля и направляют его к центру подложки. Благодаря этому неоднородность толщины ферритовой пленки по площади уменьшается с 20–30 до 3–8%, а разброс значений  $\Delta H$  сокращается с 50 до 5%, причем уменьшаются и сами значения  $\Delta H$  от 0,8–1,5 до 0,3–0,6 Э.

Для снятия остаточных напряжений в ФЭС и уменьшения количества ионов двухвалентного железа, приводящих к дополнительному увеличению ширины линии  $\Delta H$ , применялся продолжительный отжиг ФЭС в окислительной среде. Нагрев проводили со скоростью 50–150°C/ч до температуры 430–460°C. Выдержку при этой температуре осуществляли в течение 19–21 часов в потоке сухого кислорода, после чего ФЭС охлаждали со скоростью 40–60°C/ч без прекращения подачи кислорода.

Применение термообработки позволяет снизить ширину линии ФМР на 20–30%, повысить стабильность параметра  $\Delta H$  относительно колебаний температуры и влажности окружающей среды. Однородные по свойствам эпитаксиальные структуры ЖИГ пригодны для создания интегральных устройств микроволнового диапазона. Для изготовления отдельных элементов схем магнитоэлектроники может быть использовано до 80% площади ФЭС.

#### Феррогранатовые пленки с намагниченностью 1900...2100 Гс и 400...1520 Гс

Известно, что железо-иттриевый гранат имеет намагниченность насыщения 1750 Гс [3, с. 208]. Изменение намагниченности насыщения пленок ЖИГ в большую или меньшую сторону позволяет расширить диапазон рабочих частот СВЧ-приборов. Для получения ФЭС с намагниченностью 1900...2100 Гс нами были синтезированы и исследованы феррогранатовые пленки с добавлением Sc, La и Ga [9]. Пленки были выращены на подложках ПГТ диаметром 80 мм, имели толщину до 20 мкм и параметр  $\Delta H$  в пределах 0,65...0,70 Э.

Пленки железо-иттриевого граната с добавлением La и Ga с намагниченностью 400...1520 Гс были получены на подложках ПГТ ориентации (111) из расплава гранатообразующих окислов  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  и растворителя  $PbO-B_2O_3$ . Толщина пленок находилась в пределах 1...70 мкм. Поскольку ионы  $La^{3+}$  имеют больший ионный радиус, чем ионы  $Y^{3+}$ , уменьшение периода кристаллической ре-

шетки пленки при замене ионов Fe<sup>3+</sup> меньшими по размерам ионами Ga<sup>3+</sup> можно компенсировать и приблизить его к периоду решетки подложки.

В таблице приведены значения периодов кристаллической решетки подложек и выращенных на них феррогранатовых пленок. Здесь видно, что расхождения значений периодов пленки и подложки лежат в пределах от -0,0012 до 0,0040 Å. (Все пленки имели гладкую блестящую поверхность без наплывов и микротрещин.)

Исследование состава эпитаксиальных пленок обнаружило некоторое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями содержания ионов Ga<sup>3+</sup> (x) и ионов La<sup>3+</sup> (y). Возможно, это связано с взаимным влиянием замещающих ионов Ga<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup>, коэффициенты распределения которых находятся по формулам [1, с. 166; 10, с. 334]

$$K_{La} = \frac{(X_{La} / 3)_{пленка}}{(X_{La} / (X_{La} + X_Y))_{расплав}};$$

$$K_{Ga} = \frac{(X_{Ga} / (X_{Ga} + X_{Fe}))_{пленка}}{(X_{Ga} / (X_{Ga} + X_{Fe}))_{расплав}}, \quad (2)$$

где X<sub>La</sub>, X<sub>Y</sub>, X<sub>Ga</sub> и X<sub>Fe</sub> — содержание лантана, иттрия, галлия и железа.

Для лантана коэффициент распределения незначительно зависит от состава шихты и условий выращивания и его среднее значение (см. табл.) K<sub>La</sub>=0,22. Коэффициент распределения галлия для малых значений x значительно отличается от литературных данных (K<sub>Ga</sub>=1,6–2,0 [1, с. 166; 10, с. 334]).

На рис. 2 приведены температурные зависимости намагниченности насыщения и поля анизотропии феррогранатовых пленок ЖИГ с добавлением La, Ga. Интервал температур (-60...+80°C) соответствует наиболее реальным рабочим температурам микроволновых приборов, в которых могут быть использованы ферритовые пленки. Как видно из рис. 2, а, при увеличении содержания ионов La<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup> в пленках ЖИГ, наряду с уменьшением намагниченности, изменяется ее температурная зависимость. Так, для пленки с x=0,17 и y=0,033 (кривая 5) наклон составляет 2,7 Гс/°С, а для пленки с x=0,94 и y=0,161 (кривая 8) — не превышает 1,1 Гс/°С.

Как видно из рис. 2, б, наклон кривых зависимости H<sub>a</sub> от температуры с ростом содержания ионов Ga<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup> уменьшается во всей области темпера-

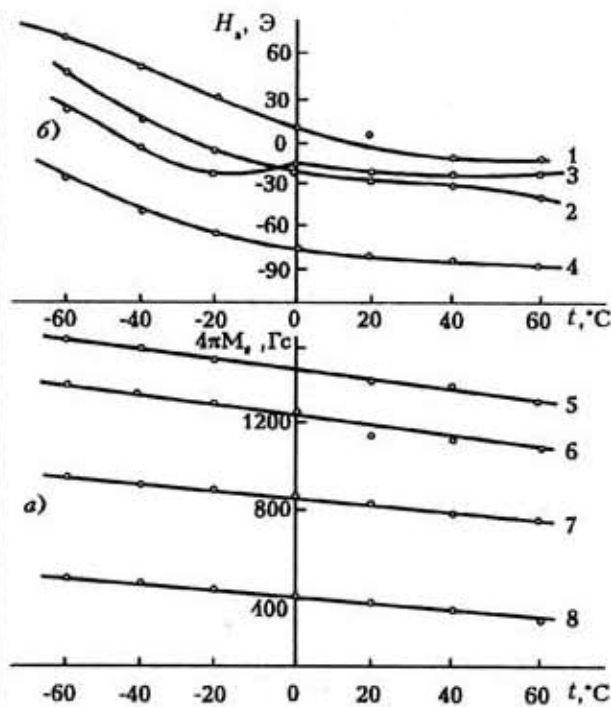


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности насыщения (а) и поля анизотропии (б) феррогранатовых пленок Y<sub>3-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> составов:

x=0,57, y=0,090 (1, 7); x=0,17, y=0,033 (2, 5); x=0,41, y=0,060 (3, 6); x=0,94, y=0,161 (4, 8)

тур, причем с ростом x и y величина H<sub>a</sub> переходит в область отрицательных значений (кривая 4). Возрастание абсолютного значения поля анизотропии пленок с x=0,94, y=0,161, по-видимому, связано с увеличением наведенной в процессе роста одноосной анизотропии по причине увеличения концентрации в кристаллической решетке больших ионов La<sup>3+</sup>

На рис. 3 приведены температурные зависимости резонансных полей при параллельном (H'<sub>p</sub>) и перпендикулярном (H''<sub>p</sub>) резонансах. При параллельном резонансе постоянное магнитное поле направлено по касательной, а при перпендикулярном — нормально к плоскости пленки. Как видно из рис. 3, наклон кривых H'<sub>p</sub>(t) и H''<sub>p</sub>(t) уменьшается с возрастанием содержания ионов La<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup>, следовательно, возрастает температурная стабильность резонансной частоты.

Состав пленок Y<sub>3-y</sub>La<sub>y</sub>Fe<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub>, периоды кристаллической решетки, коэффициенты распределения лантана и галлия

Расчетный состав (по содержанию оксидов в шихте)		Состав ферритовой пленки		Период решетки подложки ГГТ, Å	Период решетки пленки, Å	Коэффициенты распределения, отн. ед.	
x	y	x	y			K <sub>Ga<sup>3+</sup></sub>	K <sub>La<sup>3+</sup></sub>
0,1	0,030	0,17	0,033	12,3826	12,3818	3,8	0,21
0,3	0,050	0,41	0,060	12,3821	12,3833	2,4	0,23
0,5	0,075	0,57	0,090	12,3826	12,3786	2,3	0,24
0,7	0,120	0,70	0,098	12,3822	12,3802	2,1	0,19
0,8	0,160	0,94	0,161	12,3822	12,3811	2,2	0,25

На практике температурный уход резонансной частоты от фиксированного значения определяется отклонением резонансного поля от его значения при комнатной температуре ( $t_k$ ). На рис. 4 приведены температурные зависимости ухода резонансного поля ферритовых пленок  $Y_{3-y}La_yFe_{5-x}Ga_xO_{12}$  при параллельном ( $\Delta H'_p = H'_{pt} - H'_{rk}$ ) и перпендикулярном ( $\Delta H''_p = H''_{pt} - H''_{rk}$ ) резонансах, где  $H'_{pt}$  и  $H''_{pt}$  — резонансные поля при температуре  $t$ , а  $H'_{rk}$  и  $H''_{rk}$  — при  $t_k$ . Из рис. 4 видно, что при возрастании количества ионов  $La^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  в пленках наклон кривых  $\Delta H'_p(t)$  и  $\Delta H''_p(t)$  заметно уменьшается. Так, для пленки с  $x=0,70$  и  $y=0,098$  наклон кривых  $\Delta H'_p(t)$  и  $\Delta H''_p(t)$  ( $tg\alpha_5 = tg\alpha_{10}$ ) около  $1 \text{ Э}/^\circ\text{C}$ , а для пленки с  $x=0,94$  и  $y=0,161$  ( $tg\alpha_7 = tg\alpha_8$ ) около  $0,7 \text{ Э}/^\circ\text{C}$ . Для сравнения на рис. 4 для обоих резонансов проведены пунктирные линии с наклоном  $tg\alpha_6 = tg\alpha_9 = 1 \text{ Э}/^\circ\text{C}$ . В заключение отметим,  $H'_p, \text{ Э}$

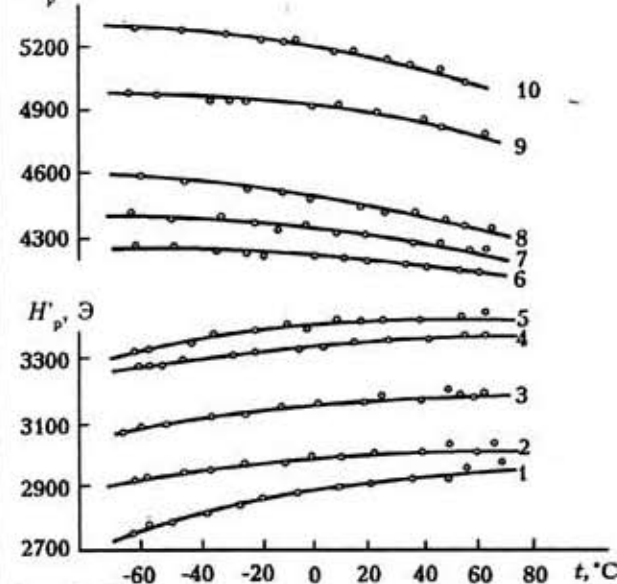


Рис. 3. Температурная зависимость резонансных полей  $H'_p$  и  $H''_p$  для пленок  $Y_{3-y}La_yFe_{5-x}Ga_xO_{12}$  составов:  $x=0,17, y=0,033$  (1, 10);  $x=0,41, y=0,060$  (2, 9);  $x=0,57, y=0,090$  (3, 8);  $x=0,70, y=0,098$  (4, 7);  $x=0,94, y=0,161$  (5, 6)

что для состава  $x=0,94$  и  $y=0,161$  параметр  $\Delta H=0,5 \text{ Э}$ , т. е. не превышает значения, полученного для незамещенного ЖИГ. Таким образом, внедрение ионов  $La^{3+}$  в структуру железо-иттриевого граната приводит к устранению несоответствия периодов кристаллических решеток подложки и ферритовой пленки и позволяет вырастить толстые бездефектные пленки ЖИГ.

Управление скоростью роста эпитаксиальных пленок ЖИГ в течение всего ростового процесса и применение принудительного перемешивания раствора-расплава окислов дают возможность получать однородные по толщине и магнитным параметрам пленки ЖИГ с низкими магнитными потерями.

Введение в структуру пленок ЖИГ немагнитных ионов  $Ga^{3+}$  и  $La^{3+}$  значительно улучшает их термостабильность без существенного возрастания ширины линии ФМР.

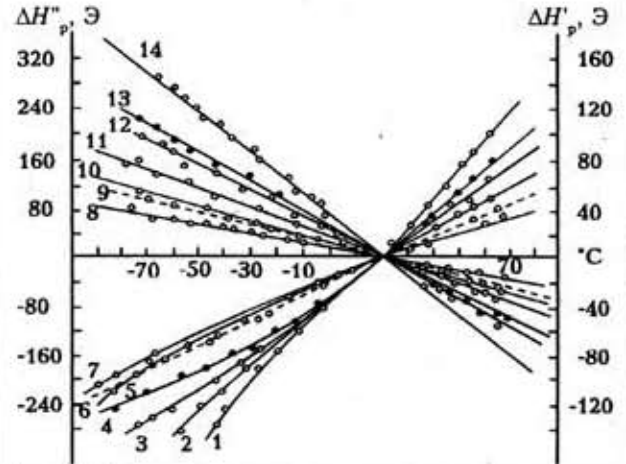


Рис. 4. Температурная зависимость ухода резонансного поля при параллельном  $\Delta H'_p$  (1–7) и перпендикулярном  $\Delta H''_p$  (8–14) резонансах для пленок  $Y_{3-y}La_yFe_{5-x}Ga_xO_{12}$  составов:

$x=0, y=0$  (1, 14);  $x=0,17, y=0,033$  (2, 13);  $x=0,41, y=0,060$  (3, 12);  $x=0,57, y=0,090$  (4, 11);  $x=0,70, y=0,098$  (5, 10);  $x=0,94, y=0,161$  (7, 8); прямые с наклоном  $tg\alpha_6 = tg\alpha_9 = 1,0 \text{ Э}/^\circ\text{C}$  (6, 9)

Экспериментально доказанная возможность вращения пленок замещенных гранатов с намагниченностью насыщения в интервалах 1900...2100 Гс и 400...1520 Гс позволит расширить диапазон рабочих частот СВЧ-приборов на основе ФЭС.

Длительный низкотемпературный отжиг ФЭС ЖИГ в окислительной среде приводит к снижению ширины линии ФМР на 20–30 %, повышает стабильность параметра  $\Delta H$  относительно колебаний температуры и влажности окружающей среды.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Балбашов А. М., Червоненко А. Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. — М.: Энергия, 1979.
2. Летюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов. — Л.: Химия, 1983.
3. Яковлев Ю. М., Генделев С. Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. — М.: Сов. радио, 1975.
4. Ющук С. И., Костюк П. С. Особенности исследования ферромагнитного резонанса в ферритовых эпитаксиальных структурах // Приборы и техника эксперимента. — 1996. — № 6. — С. 91–93.
5. Адаменко И. И., Костюк П. С., Летюк Л. М. и др. Магнитометр с вибрирующим образцом для измерения параметров магнитных пленок // В сб.: Физическая электроника. — Львов: Изд-во ЛГУ. — 1982. — Вып. 25. — С. 102–104.
6. Glass H. L. Accomodation of Pb in YIG film, grown by LPE // J. Crystal Growth. — 1977. — Vol. 33, N 1. — P. 183–188.
7. Белов К. П., Белячичкова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. — М.: Наука, 1965.
8. Ющук С. И., Юр'ев С. О., Костюк П. С. Деякі особливості вирощування плівок залізо-іттриєвого гранату з однорідними магнітними властивостями // Вісник держ. ун-ту. «Львівська політехніка». — 1995. — № 289. — С. 90–94.
9. Ющук С. И., Юрьев С. А., Костюк П. С. Вращание и свойства монокристаллических пленок  $(YSc)_3Fe_5O_{12}$  // Неорганические материалы. — 1997. — Т. 33, № 7. — С. 881–883.
10. Эшенфельдер А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов. — М.: Мир, 1983.