

05;06;09

Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната

© С.И. Ющук

Львовский государственный университет,
290646 Львов, Украина

(Поступило в Редакцию 19 октября 1998 г.)

Методом рентгеноспектрального микроанализа исследована слоистая структура пленок железо-иттриевого граната толщиной $0.7 \dots 4.1 \mu\text{m}$, эпитаксиально выращенных на монокристаллических подложках из галлий-гадолиниевого граната. Ферритовые пленки подвергали послойному химическому травлению в смеси ортофосфорной и серной кислот при $T = 353\text{--}423 \text{ K}$. Установлено, что химический состав пленок изменяется по толщине из-за неравномерного внедрения ионов гадолиния, галлия, свинца и платины, причем наиболее существенно отличаются по составу и магнитным свойствам переходной слой пленка-подложка и поверхностный слой пленки. Показано, что толщины переходных слоев и их отрицательное влияние на магнитные характеристики ферритовых пленок заметно уменьшаются, если во время погружения подложки и вытягивания эпитаксиальной структуры из раствора-расплава держатель подложки вместе со специальной мешалкой вращается с частотой 50 об/мин, а скорость вытягивания составляет 20 см/мин.

Для использования в микроволновых (СВЧ) устройствах, работающих на поверхностных магнитостатических волнах, необходимы монокристаллические пленки железо-иттриевого граната (ЖИГ) с однородными по площади параметрами и минимальными магнитными потерями. Основными параметрами ферритовых пленок являются намагниченность насыщения $4\pi M_s$, поле магнитной анизотропии H_a , ширина линии ΔH ферромагнитного резонанса (ФМР), толщина ферритового слоя h . Намагниченность насыщения и поле магнитной анизотропии определяют частотный диапазон, а ширина линии ФМР — магнитные потери СВЧ устройства. При небольших толщинах ферритовой пленки существенным становится влияние на основные ее параметры переходного слоя пленка-подложка (П-П) и поверхностного слоя пленки на границе пленка-воздух (П-В).

В данной работе методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа исследована послойная структура пленок ЖИГ толщиной от 0.7 до $4.1 \mu\text{m}$. Пленки выращивали на монокристаллических подложках из галлий-гадолиниевого граната (ГГГ) ориентации (111) методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) из перенасыщенного раствора-расплава ферритовой шихты и растворителя $\text{PbO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$.

Для исследования толщины переходных слоев и их влияния на магнитные свойства эпитаксиальных структур (ЭС) ферритовые пленки подвергали послойному химическому травлению в смеси концентрированных ортофосфорной и серной кислот в температурном интервале 353–423 К. Скорость травления составляла 0.05–0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$. После каждого травления измеряли толщину ферритовой пленки, намагниченность насыщения и ширину линии ФМР. Параметры $4\pi M_s$ и ΔH измеряли по методикам [1–3], толщину пленок — интерференционным методом [4].

При погружении подложки из ГГГ в переохлажденный раствор-расплавы ферритообразующих окислов происходит некоторое подтравливание ее поверхности агрессивными компонентами растворителя. Вследствие этого пограничный диффузионный слой расплава возле подложки обогащается ионами Gd^{3+} и Ga^{3+} . Количество этих ионов зависит от степени переохлаждения расплава.

В процессе ЖФЭ происходит испарение окиси свинца с поверхности расплава. В результате этого соотношение компонентов растворителя изменяется в сторону превышения количества окиси бора. Избыток окиси бора способствует дальнейшему растворению подложки. Ионы Gd^{3+} и Ga^{3+} внедряются в растущую эпитаксиальную пленку ЖИГ, причем первые из них замещают ионы Y^{3+} в додекаэдрах, а вторые замещают в основном тетраэдрические ионы Fe^{3+} . Замещение немагнитными ионами Ga^{3+} ионов Fe^{3+} в тетраэдрах приводит к уменьшению намагниченности феррогранатовой пленки. Ионы Gd^{3+} вносят вклад в уширение линии ФМР через ионный механизм релаксации [5].

Возникновению и утолщению переходного слоя П-П способствует также высокотемпературная твердофазная диффузия катионов между пленкой $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и подложкой $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [6]. Влияние этого фактора можно уменьшить, понижая температуру роста пленок. Но с ее понижением, т. е. увеличением степени переохлаждения раствора-расплава, возрастает вхождение в ферритовую пленку ионов Pb^{2+} .

Ионы Pb^{2+} , имея большой ионный радиус 1.49 Å, внедряются в додекаэдрические положения ЖИГ, вытесняя из них ионы Y^{3+} ($r = 1.06 \text{ \AA}$), которые поступают в октаэдры [7]. Частичное заполнение немагнитными ионами Y^{3+} октаэдрических положений приводит к возрастанию намагниченности по сравнению с чистым ЖИГ, у которого $4\pi M_s = 1750 \text{ Gs}$.

№ пленки	Толщины и магнитные параметры пленок ЖИГ в процессе травления								
	$h, \mu\text{m}$	$\Delta H, \text{Oe}$	$4\pi M_s, \text{Gs}$						
1	$h, \mu\text{m}$	4.1	3.2	2.4	1.5	0.8	0.5	0.2	
	$\Delta H, \text{Oe}$	0.90	0.83	0.80	0.64	0.73	1.40	2.11	
	$4\pi M_s, \text{Gs}$	1780	1780	1700	1710	1650	1600	1470	
2	$h, \mu\text{m}$	3.8	3.0	2.2	1.4	0.7	0.6	0.4	
	$\Delta H, \text{Oe}$	0.80	0.85	0.71	0.47	0.7	1.34	1.92	
	$4\pi M_s, \text{Gs}$	1740	1710	1680	1590	1530	1460	1390	
3	$h, \mu\text{m}$	3.7	2.8	1.9	1.2	0.6	0.4	0.3	
	$\Delta H, \text{Oe}$	1.10	1.00	0.86	0.78	0.93	1.38	2.14	
	$4\pi M_s, \text{Gs}$	1780	1780	1700	1720	1670	1580	1510	

Образование переходного слоя пленка–воздух (П–В) происходит из-за обеднения ферритообразующими компонентами граничащего с подложкой диффузионного слоя раствора-расплава и связанного с этим возрастания вхождения в структуру ферритовой пленки ионов Pb^{2+} из растворителя. При попадании ионов двухвалентного свинца в пленку ЖИГ в ней происходит нарушение электронейтральности, которое сопровождается появлением ионов Fe^{4+} в тетраэдрических и Pb^{4+} , Fe^{2+} в октаэдрических положениях граната [8,9]. Известно, что эти ионы приводят к возрастанию ширины линии ФМР [9].

В таблице приведены значения $4\pi M_s$, ΔH и толщины h пленок ЖИГ после каждого их травления в смеси кислот. Из таблицы видно, что ферритовая пленка обладает слоистой структурой, которая образуется в процессе роста. Эти слои имеют разные толщины, характеризуются по сравнению с ЖИГ меньшей или большей намагниченностью и намного большими значениями параметра ΔH . Например, пленки 1 и 3 имели намагниченность 1780 Gs. После двух травлений их намагниченность снизилась до 1700 Gs. Следовательно, повышенная намагниченность этих пленок имела место благодаря поверхностным слоям П–В, в которых особенно много ионов свинца.

Для уменьшения концентрации ионов Gd^{3+} и Ga^{3+} в диффузионном слое около подложки необходимо уменьшить растворимость ГГГ в расплаве. Проведенные нами исследования показали, что для получения пленок с малой шириной линии ФМР толщиной до $10 \mu\text{m}$ необходимо использовать расплавы с небольшим содержанием окиси бора. Однако снижение концентрации окиси бора в расплавах наряду с положительными имеет и отрицательные факторы: сужается композиционная стабильность гранатовой фазы и возрастает летучесть окиси свинца. Повышенная летучесть PbO приводит к значительному подтравливанию подложек и ЭС ЖИГ в процессе их опускания в ростовую печь и подъема из нее. Для уменьшения подтравливания необходимо ниже подложки к ее держателю крепить платиновый экран. В наших опытах в качестве экрана служила платиновая мешалка, которая также крепилась к держателю подложки [10]. Основная роль мешалки заключается в том, что она, вращаясь, захватывает из глубины тигля свежий раствор-расплав и направляет его в виде

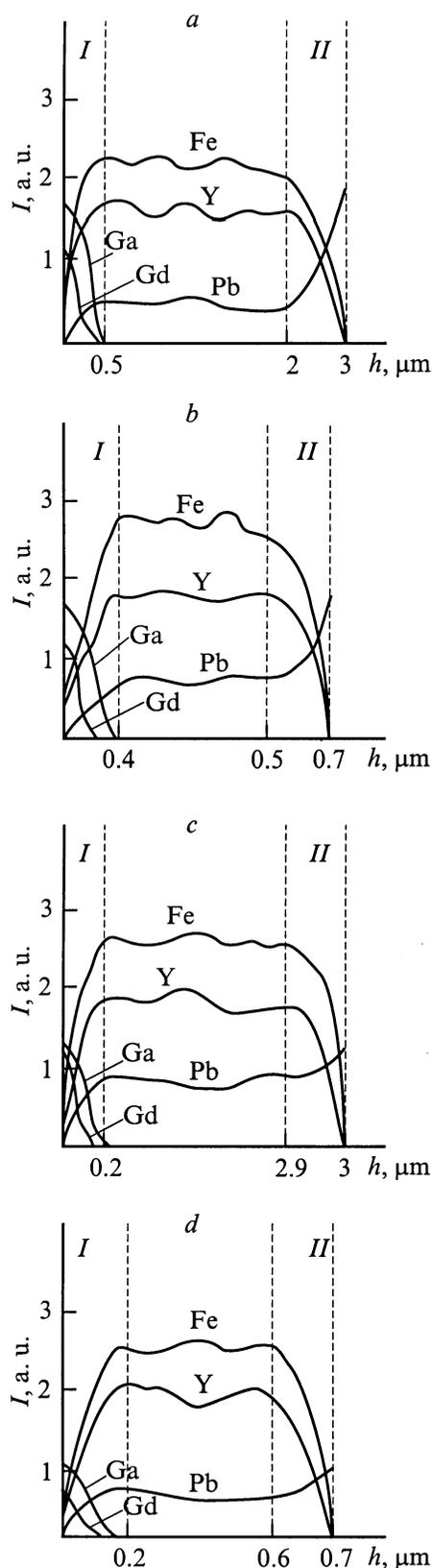


Рис. 1. Распределение химических элементов, входящих в состав раствора-расплава и подложки, по толщине пленок ЖИГ: I — пленка–подложка, II — пленка–воздух; a, b — пленки выращены по обычной технологии; c, d — при вращении подложки с мешалкой. На оси абсцисс масштаб отсутствует.

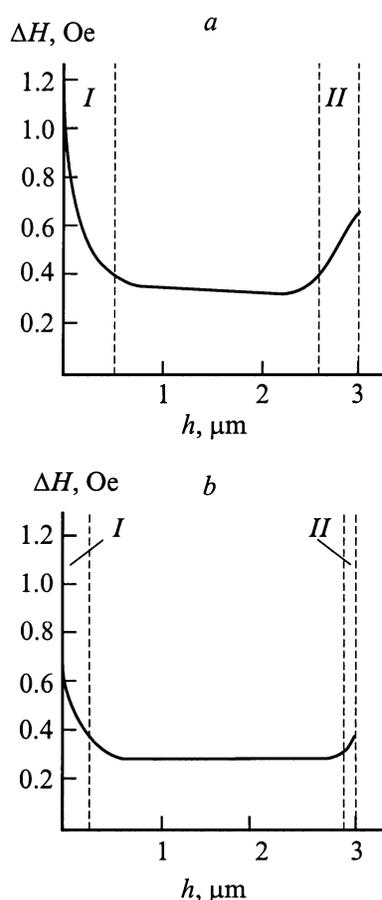


Рис. 2. Изменение ширины линии ΔH ФМР по толщине пленок. *I* — пленка–подложка; *II* — пленка–воздух. Пленки выращены: *a* — по обычной технологии; *b* — при вращении подложки с мешалкой.

закрученной струи к поверхности растущей пленки, одновременно удаляя отработанный расплав, обедненный гранатообразующими компонентами. Из этой струи в поле центробежных сил у поверхности подложки образуется диффузионный слой плоской формы, что важно для выращивания ферритовых пленок, однородных по толщине и магнитным параметрам.

Нами была установлена и исследована зависимость толщины переходных слоев от технологических режимов роста. Так, толщины слоев П–П и П–В заметно уменьшаются, если во время погружения подложки в расплав и извлечения ЭС из расплава после окончания процесса роста держатель подложки вместе с мешалкой вращается с частотой 50 rot./min. Это можно объяснить удалением восходящей струей свежего раствора-расплава ионов Gd^{3+} , Ga^{3+} и Pb^{2+} от поверхности подложки и подачей к ней компонентов ЖИГ.

Имеет значение и скорость вертикального перемещения подложки при ее опускании и послеростовом извлечении из расплава. Например, если скорость подъема ЭС равна 20 cm/min, то время ее движения до положения на 1 cm выше от поверхности расплава составит ~ 3 с. За

это время при скорости роста пленки $0.8 \mu\text{m}/\text{min}$ толщина поверхностного слоя, обогащенного ионами Pb^{2+} , составит лишь $0.04 \mu\text{m}$. Исследования показали, что извлечение ЭС из расплава с такой скоростью сводит к минимуму изменения основных параметров — толщины пленки и ширины линии ФМР по отношению к заданным значениям.

На рис. 1 приведены результаты микроанализа распределения химических элементов Fe, Y, Pb, Gd и Ga по толщине пленок ЖИГ, выращенных по обычной технологии и при вращении подложки с мешалкой в моменты погружения и вытаскивания из расплава. Из рис. 1 видно, что концентрация контролируемых элементов сильно изменяется по толщине пленки, особенно в переходных слоях П–П и П–В. Причем в пленках, выращенных при вращении подложки с мешалкой, содержания ионов Gd^{3+} и Ga^{3+} в переходных слоях П–П и ионов Pb^{2+} в слоях П–В являются намного меньшими, чем в переходных слоях пленок, выращенных по общепринятой технологии. Наблюдается также и значительное уменьшение толщины переходных слоев. Например, для пленки ЖИГ толщиной $3 \mu\text{m}$ толщина слоя П–П уменьшается в 2.5 раза, а слоя П–В — в 10 раз!

На рис. 2 приведены кривые изменения параметра ΔH ФМР, полученные при послойном травлении пленок ЖИГ со скоростью $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$. Видно, что пленки, полученные с помощью нашей технологии, обладают более узкими линиями ФМР, что особенно заметно в областях переходных слоев П–П и П–В.

Таким образом, подобраны технологические режимы роста, позволяющие уменьшать толщину и изменять состав переходных слоев и тем самым снижать их влияние на магнитные характеристики тонких пленок ЖИГ.

Список литературы

- [1] Адаменко И.И., Костюк П.С., Летюк Л.М. и др. // Физическая электроника. Изд-во Львовского гос. ун-та. 1982. № 25. С. 102–104.
- [2] Ющук С.И., Юрьев С.А., Ворошило Г.И., Костюк П.С. // Тез. докл. Новые магнитные материалы микроэлектроники (магнитные пленки). Астрахань, 1992. Ч. 1. С. 220–221.
- [3] Ющук С.И., Костюк П.С. // Приборы и техника эксперимента. 1996. Т. 39. № 6. С. 79–81.
- [4] Раков А.В. Спектроскопия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Сов. радио, 1975. 175 с.
- [5] Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.
- [6] Паньков В.В., Башкиров Л.А., Пашиковский О.И., Саксонов Ю.Г. ДАН СССР. 1981. Т. 256. № 2. С. 417–421.
- [7] Балбашиев А.М., Червоненкис А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. М.: Энергия, 1979. 167 с.
- [8] Hansen P., Witter K., Tolksdorf W. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27. N 11. P. 6608–6625.
- [9] Гуревич А.Г., Мелков Г.А. // Магнитные колебания и волны. М.: Наука, 1994. 407 с.
- [10] Ющук С.И., Юрьев С.О., Костюк П.С. // Вісник держ. ун-та "Львівська політехніка". 1995. № 289. С. 90–94.