

**ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ ЕПІТАКСІЙНИХ ПЛІВОК
ФЕРИТ-ГРАНАТІВ З СУБМІКРОННИМИ ЦМД**

© Юр'єв С.О., Юрчишин П.І., Ющук С.І., 2007

S.O. Yuryev, P.S. Yurchyshyn, S.I. Yushchuk

**THE PECULIARITIES OF GROWING OF EPITAXIAL
FERRO-GARNET FILMS WITH SUBMICRON BCD**

© Yuryev S.O., Yurchyshyn P.S., Yushchuk S.I., 2007

Для зменшення швидкості росту МПФГ з ЦМД, покращання технологічності та відтворюваності їх магнітних параметрів при багатопозиційному методі отримання запропоновано ферит-гранатову систему $(Y, Sm, Ca, Bi)_3(Fe, Ge, Si)_5O_{12}$ та розчинник $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$ і встановлені молярні співвідношення між оксидами у вихідній шихті. Використання розчинника $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$ дало змогу понизити температуру насичення розплавів до 1151...1189 K, температуру росту МПФГ до 1048...1103 K та швидкість росту плівок до 0,10...0,60 мкм/хв. За допомогою введення до складу шихти оксиду вісмуту Bi_2O_3 отримано задовільні вищі значення полів одновісної магнітної анізотропії $H_K = 1800...3150 E$, температури Кюрі $T_K = 483...513 K$ з одночасним покращанням контрастності доменів за рахунок збільшення вмісту в МПФГ іонів Bi^{3+} . Наявність в шихті оксиду кремнію SiO_2 зменшує неузгодження параметрів решіток плівок та підкладок до значень $\Delta a = -5 \cdot 10^{-3} ... + 9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Встановлені інтервали вмісту оксидів в шихті відповідають оптимальним магнітним параметрам та їх відтворюваності у вирощених МПФГ.

For decreasing of speed growing of MFGF with BCD, the improvement of technologicalness and reproduction of their magnetic parameters at the multiposition method of reception the ferro-garnet system $(Y, Sm, Ca, Bi)_3(Fe, Ge, Si)_5O_{12}$ and solvent $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$ are offered and molar correlations between oxides in an initial charge are set. The usage of $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$ solvent allowed to reduce the temperature of liquid phase saturation to 1151...1189 K, the temperature growth of MFGF to 1048...1103 K and the films speed growing to 0,10...0,60 $\mu m/min$. The intercalation in to the composition of charge of bismuth oxide Bi_2O_3 allowed to get the satisfactory higher values of uniaxial magnetic anisotropy fields $H_K = 1800...3150 Oe$, Curie temperature $T_K = 483...513 K$ with the simultaneous improvement of domain contrasting at the expense of increase of Bi^{3+} ions contents in MFGF. A presence in the charge of silicon oxide SiO_2 decreases the mismatch of films and substrates grates parameters to the values of $\Delta a = -5 \cdot 10^{-3} ... + 9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. The determined intervals of oxides contents in the charge correspond to optimum magnetic parameters and their reproduction in growing of MFGF.

Вступ

Монокристалічні плівки ферит-гранатів (МПФГ) поширені у приладах надвисокої частоти [1], запам'ятовуючих пристроях (ЗП) на циліндричних магнітних доменах (ЦМД) [2], сенсорах

магнітного поля [3] та ін. Плівки вирощують методом рідкофазної епітаксії з розчинів-розплавів феритоутворюючих оксидів [4]. І хоча ця технологія детально описана багатьма дослідниками, при застосуванні її для вирощування плівок з ЦМД мікронних і субмікронних розмірів виникає багато проблем, пов'язаних з якістю плівок та відтворюваністю їх параметрів.

При швидкості росту плівок $1...3 \text{ мкм/хв}$ для вирощування МПФГ товщиною $\sim 1 \text{ мкм}$ потрібно $20...60 \text{ с}$, причому близько 30% цього часу триває нестационарний процес формування кристалічної решітки [2]. Тому для покращання технологічності вирощування, а отже, і якості ферит-гранатових плівок з ЦМД мікронних і субмікронних розмірів потрібно істотно знижувати швидкість росту плівок.

У роботі проведено дослідження з метою визначення температурних режимів процесу вирощування і оптимальних складів феритотвірної шихти і розчинника, які б забезпечили малу швидкість росту і високу якість МПФГ.

Вирощування ферит-гранатових плівок і вимірювання їх параметрів

Плівки ферит-гранатів з загальною формулою $\{YSmCaBi\}_3(FeGeSi)_5O_{12}$ вирощували шляхом ізотермічного занурення монокристалічних підкладок з галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) в перенасичений розчин-розплав феритотвірної шихти. Підкладки, які вирізували з монокристала ГГГ, мали форму дисків діаметром $76,2 \text{ мм}$ і орієнтацію (111). Плівки на них вирощували за багатопозиційною схемою – 8 підкладок у тримачі. Наплавлення шихти в платиновому тиглі та вирощування МПФГ проводили з використанням трizonних печей з резистивним нагрівом та повітряним охолодженням. Температура в реакторі печі підтримувалась з точністю $\pm 0,1 \text{ К}$.

Структуру і склад епітаксійних плівок досліджували за допомогою електронного мікроскопа з рентгенівським мікроаналізатором “Сомебах”. Для вимірювання товщини ферит-гранатових плівок використовували оптичний інтерференційний метод [5]. Інтерференційна картина утворюється під час вимірювання спектрів пропускання у разі падіння світлового променя на зразок у напрямі, близькому до нормалі. У роботі спектри пропускання МПФГ отримували за допомогою спектрофотометра Spesord M-40 у видимій і близькій інфрачервоній області. Похибка вимірювання товщини не перевищувала 2% . Всі інші параметри МПФГ з ЦМД (див. табл. 2) вимірювали на спеціальному обладнанні за допомогою методик, описаних в [2,4].

Постановка задачі

Параметри феррит-гранатового матеріалу включно з діаметром ЦМД (d) є взаємозв'язаними і описані в теорії Тіля [6]:

$$d = \frac{32AQ}{M_s},$$

де $Q = \frac{H_a + 4\pi M_s}{4\pi M_s} = \frac{H_k}{4\pi M_s}$ – фактор якості матеріалу; A – константа обмінної взаємодії; H_a – поле одновісної магнітної анізотропії; $4\pi M_s$ – намагніченість насичення; H_k – поле приведеної одновісної магнітної анізотропії.

Для забезпечення стабільної роботи ЗП величина Q повинна бути більшою за одиницю, причому тим більшою, чим більше значення діаметра ЦМД. Водночас намагніченість насичення повинна бути, по можливості, мінімальною з метою зменшення сили електричного струму під час створення магнітних полів генерації та просування ЦМД в схемах управління. Оскільки константа A пов'язана з загальною кількістю іонів заліза в кристалічній решітці ферит-гранату, його температурою Кюрі (T_k) і для цього класу матеріалу суттєво не змінюється, то лише регулюванням параметрів H_a і $4\pi M_s$ можна досягти оптимального значення фактора якості Q .

Практично матеріал з певними розмірами ЦМД можна отримати, проводячи заміщення в залізо-ітрієвому гранаті $Y_3Fe_5O_{12}$ іонів Y^{3+} іонами рідкісноземельних елементів, а іонів заліза – діаманітними іонами Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , V^{5+} та ін. У роботі [7] проаналізовано магнітні властивості восьми гранатових систем з ЦМД, що найчастіше використовуються. Але розглянуті матеріали або мають низьке значення поля одновісної магнітної анізотропії, що підвищує ймовірність спонтанного зародження ЦМД, а отже, помилок в роботі ЗП, або мають високу залежність параметрів H_a і $4\pi M_S$ від температури і малу рухливість доменних стінок, що негативно відбивається на швидкодії і надійності ЗП. Крім того, для цих систем ферит-гранатових матеріалів існують проблеми відтворюваності магнітних параметрів, які істотно залежать від умов вирощування епітаксійних плівок з рідкої фази.

У [8] наведено технологію вирощування плівок $\{YSmLuCa\}_3(FeGe)_5O_{12}$ з ЦМД діаметром від 1,0 до 3,0 $\mu\text{м}$ з використанням флюсу з суміші оксидів свинцю і бору. Однак і в цій роботі ферит-гранатові плівки не повністю відповідають критеріям придатності для застосування в ЗП на ЦМД. Так, для МПФГ з ЦМД діаметром 2 $\mu\text{м}$ параметр H_K повинен бути більшим від 1800 E , а в роботі [8] $H_K = 1642 E$. Недостатньою є також температурна стабільність магнітних параметрів через понижені значення температур Кюрі МПФГ.

Експеримент та його результати

На відміну від літературних даних [8] наша шихта додатково містить оксиди SiO_2 , Bi_2O_3 та MoO_3 і не містить Lu_2O_3 та B_2O_3 (табл.1). Зупинимось на ролі деяких іонів в феритотвірній шихті. Іони Lu^{3+} в парі з іонами Sm^{3+} [8] створюють необхідну величину поля одновісної магнітної анізотропії. До того ж, володіючи відносно невеликим радіусом ($r = 0,972 \text{ \AA}$), іони лютецію регулюють неузгодження параметрів кристалічних решіток плівки та підкладки $\Delta a_0 = a_{пл.} - a_{підкл.}$. Але, як показали дослідження [9], іони Lu^{3+} заміщають іони Fe^{3+} в октаедричних положеннях кристалічної решітки ферит-гранатів, зменшуючи параметри A і T_K .

У нашій шихті немає оксиду Lu_2O_3 , а необхідна одновісна анізотропія створюється іонами Bi^{3+} та, частково, парами $Y^{3+} - Sm^{3+}$. Для регулювання неузгодження Δa_0 параметрів решіток для запобігання напруженням у плівці ми ввели до складу шихти оксид SiO_2 (іонний радіус Si^{4+} $r = 0,39 \text{ \AA}$) [10]. Як флюс вибрали суміш $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$. Зазвичай для зниження температури плавлення шихти вибирають оксид бору B_2O_3 . Проведена нами заміна оксиду бору оксидом вісмуту дає змогу одночасно вирішити декілька завдань. Іони Bi^{3+} входять до складу плівки пропорційно до ступеня переохолодження розчину-розплаву $\Delta T = T_{нас.} - T_p$ [11], створюючи при цьому необхідну одновісну магнітну анізотропію та підвищуючи оптичний контраст доменів. Згідно з [12], присутність оксиду молібдену MoO_3 в розплаві зменшує швидкість росту епітаксійних плівок, що є особливо важливим при вирощуванні МПФГ з мікронними і субмікронними ЦМД (0,85...1,0 $\mu\text{м}$), оскільки дає змогу краще контролювати відтворюваність їх товщини та магнітних параметрів.

На рис. 1 наведено залежності швидкості росту ферит-гранатових плівок від ступеня переохолодження розчинів-розплавів різного складу. Видно, що найменшими швидкостями росту МПФГ характеризуються розчини-розплави, отримані з чотирьох складів шихти $B, B,$

**Склади шихти для розчинів-розплавів при вирощуванні МПФГ
з ЦМД діаметром 0,85...3,0 мкм**

Оксида, мол. %	Шихта					
	А	Б	В	Г	Д	Е Літературні дані [8]
Y_2O_3	0,110	0,115	0,136	0,157	0,160	0,318
Sm_2O_3	0,005	0,010	0,028	0,046	0,056	0,055
Bi_2O_3	6,600	8,880	7,755	6,630	8,900	–
$CaCO_3$	0,300	0,310	0,535	0,760	0,770	2,365
Fe_2O_3	8,800	11,245	10,045	8,845	11,255	10,068
SiO_2	0,620	0,630	0,715	0,800	0,810	–
GeO_2	0,500	0,510	1,480	2,450	2,500	1,972
MoO_3	–	8,100	8,000	7,900	8,200	–
PbO	83,170	70,200	71,306	72,412	67,349	80,038
Lu_2O_3	–	–	–	–	–	0,055
B_2O_3	–	–	–	–	–	1,132

Г і Д, до яких входить оксид молібдену. В табл.2 наведено основні параметри вирощених плівок порівняно з літературними даними.

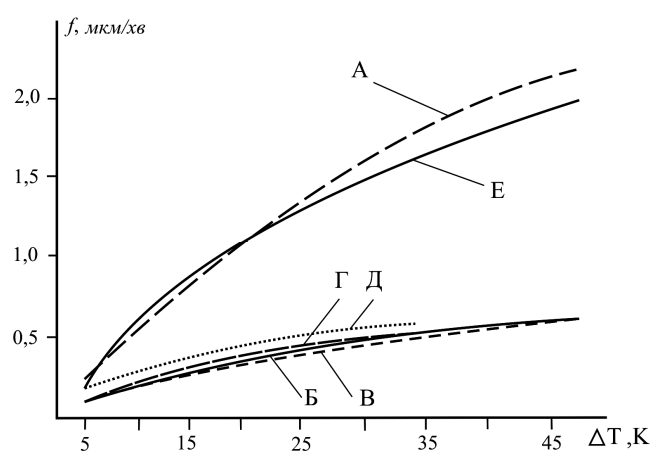


Рис. 1. Залежності швидкості росту МПФГ, отриманих з шихти різного складу (див. табл. 1), від ступеня переохолодження ΔT розчину-розплаву

У плівках, вирощених з шихти А, яка не містить Lu_2O_3 , параметри забезпечують існування ЦМД з діаметром 0,85...3,0 мкм. Однак, на цих плівках спостерігались тріщини внаслідок неузгодження постійних кристалічної решітки з підкладками. Завдяки підвищенню вмісту оксиду кремнію SiO_2 в розплаві до 0,62 мол. % постійна решітки плівки зменшилась, і неузгодження було зведено до прийнятних величин. Цей склад шихти не містить оксид молібдену. Внаслідок вмісту 6,63 мол. % Bi_2O_3 розплав володів меншою порівняно з [8] температурою насичення $T_{нас}$, але швидкості росту плівок були ще досить значними: 0,25...2,20 мкм/хв. Введенням в розплав 6,63 мол. % оксиду вісмуту в плівках отримано високі значення поля одновісної анізотропії та

температури Кюрі. Так, для МПФГ з ЦМД діаметром 2,0 мкм, вирощених з шихти А, $H_K = 2000 E$, $T_K = 483 K$. Для зменшення швидкості росту плівок, покращання технологічності вирощування та відтворюваності їх параметрів при багатопозиційному способі отримання ми додавали до базового складу шихти 7,9...8,2 мол.% MoO_3 (розплави Б, В і Г). Присутність в розплаві оксиду молібдену в кількості, меншій від 6,0 мол.%, практично не знижує швидкості росту, а підвищення його вмісту до 9,9 мол.% вимагає збалансованого вибору інших компонентів шихти, відповідальних за температуру насичення розплаву, за основні параметри МПФГ, такі як поле одновісної анізотропії, рухливість доменних стінок, неузгодження параметрів решітки тощо та їхні температурні властивості.

Дослідним шляхом нами встановлено оптимальний вміст MoO_3 в розплаві в кількості 7,9...8,2 мол.%, що дало змогу отримувати малі швидкості росту МПФГ в інтервалі 0,10...0,60 мкм/хв, які залежать від ступеня переохолодження розплаву ΔT та необхідного діаметра доменів.

Шихта Д має найменший вміст оксиду свинцю (табл.1). Вирощені з неї плівки з ЦМД діаметром 0,85...3 мкм мали значення основних параметрів, близькі до [8], але суттєво гірше неузгодження постійних кристалічної решітки [$\Delta a_0 = (+6...+10) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$] (табл. 2). До того ж на поверхні вирощених плівок спостерігалась значна кількість залишкових крапель.

Таблиця 2

**Характеристики розчинів-розплавів
та деякі параметри вирощених з них МПФГ**

Склади для отримання МПФГ		А	Б	В	Г	Д	Е
Параметри МПФГ							Літературні дані [8]
1	$T_{нас}, K$	1193	1151	1159	1189	1143	1260
2	T_p, K	1188...1143	1148...1103	1153...1108	1183...1143	1138...1108	1257...1210
3	$f, \text{ мкм/хв}$	0,25...2,20	0,10...0,60	0,10...0,62	0,10...0,60	0,18...0,58	0,18...2,00
4	$h, \text{ мкм}$	0,8...3,3	0,8...3,3	0,8...3,3	0,8...3,3	0,8...3,3	1,1...3,3
5	$W_0, \text{ мкм}$	0,8...3,3	0,8...3,3	0,8...3,3	0,8...3,3	1,1...3,3	1,1...3,3
6	H_0, E	500...150	500...150	500...150	500...150	500...150	331...170
7	H_K, E	2700...1600	2800...1800	3000...1800	3150...1880	3400...2100	1642...719
8	$4\pi M_s, Gc$	900...380	920...380	900...360	960...360	900...360	680...300
9	Q	3,0...5,2	3,1...5,2	3,3...5,7	3,5...6,2	3,8...6,8	1,5...4,73
10	$\Delta a_0 \cdot 10^3, \text{ \AA}$	+15...+10	+8...+5	+4...-1	+3...-5	+6...+10	-26...+9
11	$\mu, m/c \cdot E$	35...15	25...10	20...10	18...10	16...3,5	15...3,0
12	T_K, K	479...511	483...511	483...513	483...511	489...515	469...486
13	$-\alpha \cdot 10^2, \% / K$	18...20	17...20	17...20	17...20	18...20	19...23
14	K	5...10	2...8	3...8	3...8	15...40	—

1 – температура насичення розчину-розплаву; 2 – температура росту плівки; 3 – швидкість росту плівки; 4 – товщина плівки; 5 – півперіод доменної лабіринтної структури; 6 – поле колапсу ЦМД; 7 – поле приведеної одноосної магнітної анізотропії; 8 – намагніченість насичення; 9 – фактор якості; 10 – неузгодження параметрів підкладки і плівки; 11 – рухливість доменних

стінок; 12 – температура Кюрі; 13 – температурний коефіцієнт поля колапсу ЦМД; 14 – кількість залишкових крапель розплаву на поверхні плівки.

Склади шихти, позначені літерами *B*, *B* і *G*, дають змогу отримати найменші швидкості росту (рис. 1); вирощені з них МПФГ володіють магнітними і структурними параметрами, що відповідають вимогам до технічного застосування в ЗП на ЦМД мікронних і субмікронних розмірів. На рис.2 наведена сітка з ЦМД діаметром $\sim 1,0$ мкм у ферит-гранатовій плівці, вирощеної із складу шихти *B*

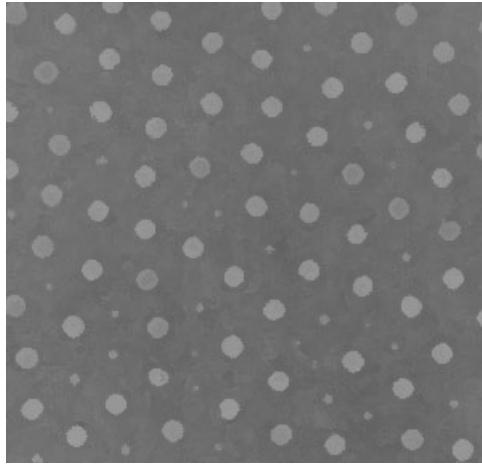


Рис. 2. Вигляд сітки з ЦМД діаметром $\sim 1,0$ мкм у ферит-гранатовій плівці, вирощеної із складу шихти *B*

Висновки

1. Використання розчинника $PbO - Bi_2O_3 - MoO_3$ у наведених співвідношеннях дає змогу понизити температури насичення розплавів до $1151...1189$ К та швидкості росту ферит-гранатових плівок до $0,10...0,60$ мкм/хв, що є особливо важливим при синтезі МПФГ з ЦМД мікронних і субмікронних розмірів.

2. З введенням до складу шихти оксиду вісмуту в кількості $6,63...8,88$ мол.% отримують високі значення поля одновісної анізотропії ($H_K = 1800...3150$ Е) та температури Кюрі ($T_K = 483...513$ К) з одночасним покращанням контрастності доменів, що є важливим для створення пристроїв з оптичною реєстрацією інформації.

3. Введення до складу шихти оксиду кремнію в кількості $0,62...0,80$ мол.% дає змогу зменшити неузгодження параметрів кристалічної решітки плівок та підкладок до прийнятних значень від $-5 \cdot 10^{-3}$ Å до $9 \cdot 10^{-3}$ Å і отримати якісні бездефектні плівки з ЦМД діаметром $0,85...3,0$ мкм.

1. Юцук С.И., Юрьев С.А., Костюк П.С., Бондар В.И. // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* – 2005. – №3. – С. 22–25. 2. Эиенфельдер А. *Физика и техника цилиндрических магнитных доменов.* – М.: Мир, 1983. – 496 с. 3. Дубинко С.В. / *Ученые записки Симферопольского гос. ун-та.* – Симферополь. 1997. – №4(43). – С. 30–40. 4. Балбашов А.М., Червоненкис А.Я. *Магнитные материалы для микроэлектроники.* – М.: Энергия, 1979. – 217 с. 5. Юцук С.И., Юр'ев С.О., Бондар В.И., Николайчук В.Й., Харамбура С.Б. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка.* – 2004. – №513. – С. 153–157. 6. А.А.Thiele. *Bell Syst. Techn. Journ.* –1971. – vol. 50. – p. 725. 7. Н.Макино et al. *J.Appl.Phys.* –1979. – vol. 50, №11. – pp. 7815–7817. 8. S.G.Parker, W.R.Cox. *J.Cryst.Growth.* – 1979. – vol. 42. – pp. 334–342. 9. S.L.Blank, J.W.Nielsen, W.A.Biolsi. *Journ. Electrochem. Soc.* – 1976. – vol.123. – p. 856. 10. W.A.Bonner. *Mat. Res.Bull.* –1975. – vol.10. – p. 15. 11. L.C. Lather et.al. *Journ. Cryst. Growth.* – 1982. –vol. 58, №1. – pp. 95–102. 12. Y.Hosoe, K.Andoh, T.Ikeda, R.Susuki. *IEEE Trans.Magn.* – 1986. – vol. MAG-22, №5. – pp. 1290–1292.