

УДК 621.318:599.23

С.І. Ющук¹, В.О. Коцюбинський², С.О. Юр'єв¹, І.П. Яремій²
**Вплив відпалу на магнітні властивості ферогранатових
плівок**

*Прикарпатський університет ім. В. Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, Україна
Національний університет "Львівська політехніка"

Високотемпературний відпал плівок ЗГ і La,Ga:ЗГ при $T=1273...1673$ К на повітрі, в потоці O_2 і H_2 викликає розширення лінії феромагнітного резонансу і приводить до зміни намагніченості насичення. Низькотемпературний відпал при $T=723$ К в потоці сухого кисню на протязі 20 год. зменшує параметр ΔH ФМР на 18...25 %, робить його стійким до зміни температури і вологості навколишнього середовища.

Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, відпал, дифузія, феромагнітний резонанс, магнітні втрати, намагніченість насичення.

Стаття постуила до редакції 18.06.2001; прийнята до друку 22.10.2001

Параметри епітаксійних плівок ферогранатів, такі як намагніченість насичення ($4\pi M_s$), ширина лінії ΔH феромагнітного резонансу (ФМР), поле анізотропії залежить від розподілу катіонів між підрешітками, присутності кисневих вакансій, іонів двовалентного заліза, механічних напружень [1-4]. Навіть при стовідсотковому повторенні технологічних умов вирощування методом рідкофазної епітаксії [5], таких як температура росту, ступінь переохолодження розчину-розплаву, швидкість обертання підкладки та ін., внаслідок виснаження розплаву в серії вирощуваних плівок буде спостерігатись деяка зміна фізичних властивостей від плівки до плівки. Для поліпшення і оптимізації магнітних та інших фізичних властивостей ферогранатових шарів застосовують їх термічну обробку в різних середовищах, які можуть містити не тільки певну газову атмосферу, але й порошки або пари елементів, що входять до складу плівок [6,7].

В даній роботі з ціллю усунення розкиду

параметрів плівок, вирощуваних з одного розчину-розплаву, досліджено вплив термообробки на властивості епітаксійних плівок ферогранатів $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗГ) і $Y_{3-y}La_yFe_{5-x}Ga_xO_{12}$. Плівки товщиною 5...15 мкм вирощували на підкладках з галій-гадолінієвого граната (ГГГ) орієнтації (111) шляхом ізотермічного занурення підкладок, що обертаються, в перенасичений розчин-розплав феритоутворюючих оксидів і розчинника $PbO-B_2O_3$ [8]. З отриманих епітаксійних структур виготовляли зразки круглої форми діаметром 1...2 мм по технології [9]. Зразки відпалювали у різних газових середовищах при температурах 673...1673 К на протязі від 1 до 30 год. На повітрі відпал виконували в муфельній печі. При відпалі у газах O_2 і H_2 зразки плівок поміщали в кварцову трубу, через яку пропускали газ, що пройшов через осушувач, заповнений гранульованим $CaCl_2$.

Досліджували вплив температури, газової атмосфери і тривалості відпалу на намагніченість насичення і ширину лінії ФМР. Ширина лінії ФМР визначає магнітні

втрати надвисокочастотного пристрою. Чим менший параметр ΔH , тим є меншими магнітні втрати. Якість ферогранатової плівки погіршується дефектами кристалічної структури, наявністю домішкових іонів і кисневих вакансій, неоднорідністю товщини та хімічного складу по її площі. Усі ці фактори приводять до розширення лінії ФМР і зростання магнітних втрат.

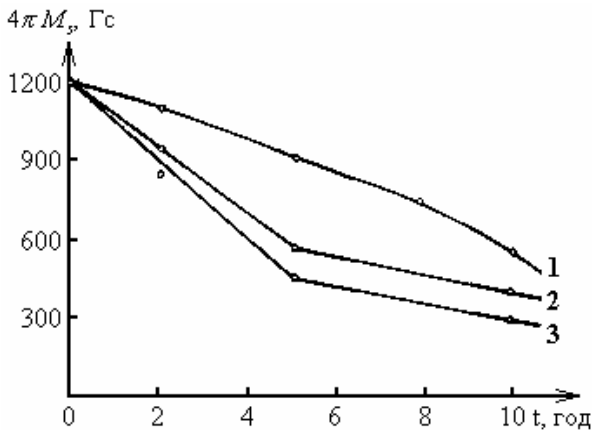


Рис. 1. Зміна намагніченості насичення плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_{4,7}Ga_{0,3}O_{12}$ в залежності від тривалості відпалу на повітрі: 1 – $T=1273$ К; 2 – $T=1473$ К; 3 – $T=1673$ К.

На рис. 1 наведено залежність намагніченості насичення плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_{4,7}Ga_{0,3}O_{12}$ від тривалості відпалу на повітрі при різних температурах. Видно, що при зростанні часу відпалу параметр $4\pi M_s$ зменшується. Однак, цей процес протікає неоднаково при різних температурах. При $T = 1273$ К спостерігається монотонне пониження $4\pi M_s$ при зростанні тривалості відпалу. Така зміна намагніченості, очевидно пов'язана з дифузією іонів Ga^{3+} з перехідного шару підкладка-плівка (ПП) і упродовження їх в тетраедричні положення граната [10].

При високих температурах відпалу 1473 і 1673 К можуть утворюватись іони двовалентного заліза Fe^{2+} , як це має місце в монокристалах заміщеного ЗІГ [11]. Для збереження електронейтральності утворюються також іони Fe^{4+} [12]. Як видно з рис. 1, криві, що відповідають температурам 1473 і 1673 К, через 5 год. відпалу змінюють нахил. Це можна пояснити наступним.

Початкові ділянки кривих до $t \leq 5$ год. можна пов'язати, головним чином, з дифузією іонів Ga^{3+} з шару ПП і упродовження їх в тетраположення. Іони Ga^{3+} , завдяки їх малому розміру, володіють найбільшою рухливістю. Так при $T = 1540$ °С в твердому розчині $\{Gd_xY_{1-x}\}_3(Ga_yFe_{1-y})_5O_{12}$ коефіцієнт дифузії іонів гадолінію дорівнює $0,7 \cdot 10^{-11}$ см²/с, в той час як для іонів галію він становить $2,5 \cdot 10^{-11}$ см²/с [13]. При відпалах ферогранатових плівок при $T = 1473$ і 1673 К довше 5 год. великі іони Y^{3+} , витискувані з додекаедрів іонами Gd^{3+} , які дифундують з шару ПП, а також іони Fe^{2+} частково заповнюють октаедричні положення, зменшуючи намагніченість а-підрешітки. І хоча іони Ga^{3+} і далі продовжують упродовжуватись в основному в тетраедри, зменшуючи намагніченість d-підрешітки, все ж зменшення результуючої намагніченості $4\pi M_s$ відбувається вже більш повільно, що призводить до зменшення нахилу кривих 2 і 3 відносно осі абсцис (рис. 1).

На рис. 2 наведені залежності ширини лінії ФМР плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_{4,7}Ga_{0,3}O_{12}$ від тривалості відпалу на повітрі при різних температурах. Видно, що ширина лінії ФМР помітно зростає як з температурою, так і з ростом тривалості відпалу. Таке розширення лінії ФМР, очевидно, обумовлене двома причинами. По-перше, появою і зростаючою кількістю іонів Fe^{2+} і Fe^{4+} в феритових плівках при підвищенні температури і

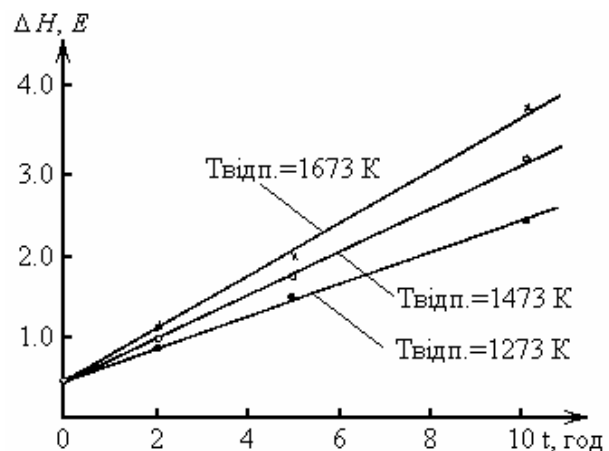


Рис. 2. Залежності ширини лінії ΔH ФМР від тривалості відпалу на повітрі плівок $Y_{2,95}La_{0,05}Fe_{4,7}Ga_{0,3}O_{12}$ при різних температурах.

тривалості відпалу. По-друге, дифузією по товщині півки швидкорелаксуючих іонів Gd^{3+} з перехідного шару ПП. Найбільш вірогідним механізмом міграції іонів Ga^{3+} і Gd^{3+} при високотемпературному відпалі феритової півки може бути вакансійний механізм, тобто міграція по вільних положеннях кристалічної решітки. Значна роль при цьому відводиться кисневим вакансіям, які стимулюють масопереніс [14,15].

В нашій роботі спеціально не вивчався вплив високотемпературного відпалу на магнітну анізотропію ферогранатових півок. Хоча з літератури відомо, що відпал півок $Y_{2,6}Sm_{0,4}Fe_{3,8}Ga_{1,2}O_{12}$, володіючих циліндричними магнітними доменами, при $T=1273$ К на повітрі протягом 10 год. приводить до зниження поля анізотропії з 1250...1500 Е до 700...900 Е. Вважається, що при відпалі відбувається зменшення одновісної анізотропії, що виникає при рості півки [16]. При відпалі півок $\{Y,Gd,Tm\}_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ при $T=1400$ °С одновісна анізотропія зникає повністю [17]. Що стосується магнітокристалічної анізотропії, а також анізотропії, викликані механічними напруженнями завдяки невідповідності параметрів решіток півки і підкладки, то вони є менш чутливими до температурної обробки. Іонна імплантація руйнує ростову анізотропію, залишаючи анізотропію, викликану механічними напруженнями. Відновити перпендикулярну ростову анізотропію можна за допомогою відпалу [18].

На рис. 3 і 4, відповідно, наведені залежності намагніченості насичення і ширини лінії ΔH ФМР для трьох різних півок ЗІГ від тривалості відпалу на повітрі при температурі 1123 К. З рис. 3 видно, що для зразка 3 намагніченість змінюється незначним чином, а для зразків 1 і 2 – помітно знижується. Це пониження намагніченості пояснюється як і при відпалі півок La, Ga: ЗІГ (рис. 1) дифузією іонів Ga^{3+} з шару ПП в феритову півку і упродовженням їх в d-підрешітку. Ширина лінії ФМР при відпалі на повітрі при $T=1123$ К зростає для усіх трьох зразків по причині утворення кисневих вакансій та

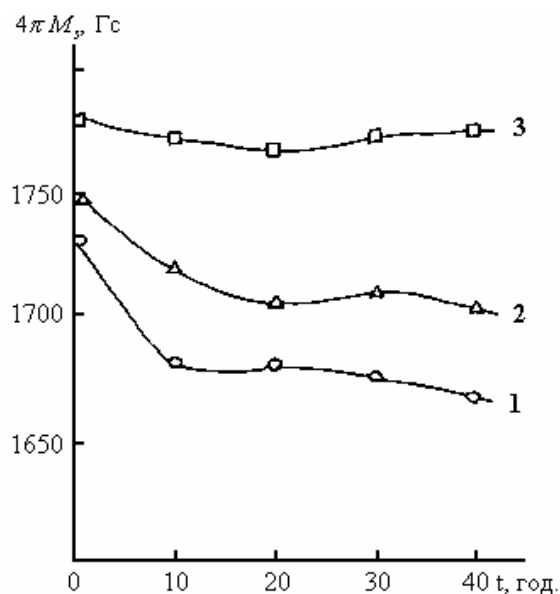


Рис. 3. Залежності намагніченості насичення трьох півок ЗІГ від тривалості відпалу на повітрі при $T = 1123$ К.

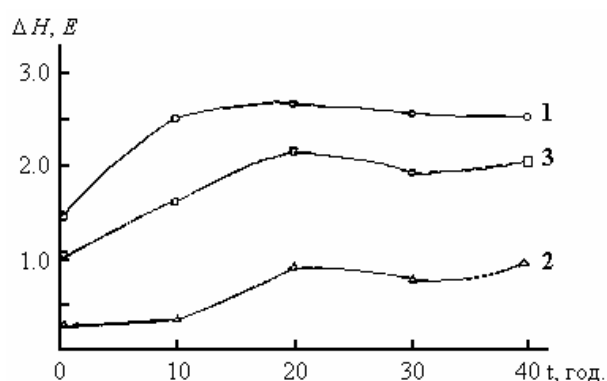


Рис. 4. Залежності ширини лінії ΔH ФМР трьох півок ЗІГ від тривалості відпалу на повітрі при $T = 1123$ К.

іонів Fe^{2+} (рис. 4).

Низькотемпературному відпалу при температурах від 523 до 873 К були піддані півки ЗІГ товщиною 8...15 мкм. Як показали дослідження, при низькотемпературному відпалі в різних газових середовищах намагніченість ферогранатових півок практично не змінюється. Це пояснюється тим, що для іонів Ga^{3+} і Gd^{3+} необхідна певна енергія активації для руйнування хімічних зв'язків і деформації кристалічної решітки при їх переміщенні в півці. Розрахунки показали, що при $T = 873$ К іон може отримати енергію порядку 0,1 еВ. Оцінка енергії активації для іона Ga^{3+} , зроблена в [19], дає значення 0,62 еВ. З порівняння цих даних можна

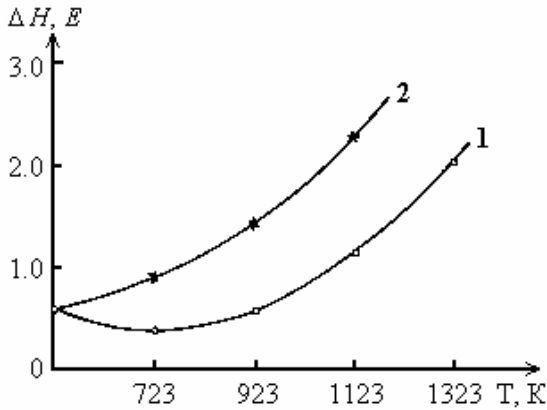


Рис. 5. Залежності ширини лінії ΔH ФМР плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ від температури відпалу в двох різних середовищах: 1 – в потоці O_2 ; 2 – в потоці N_2 .

зробити висновок, що низькотемпературний відпал при $T = 523...873$ К не приводить до міграції іонів галію і гадолінію в кристалічній решітці, яка могла б викликати зміну намагніченості насичення.

На рис. 5 наведені залежності ширини лінії ФМР плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ від температури відпалу в двох різних газових середовищах. Видно, що при термообробці в потоці кисню при $T = 723$ К параметр ΔH зменшується до значень $0,35$ Е, а потім при підвищенні температури відпалу зростає. Відпал плівок ЗІГ в потоці азоту лише збільшує значення ΔH , оскільки атмосфера азоту є відновлювальною і приводить до зростання кількості іонів Fe^{2+} .

Ізотермічна витримка плівок ЗІГ на протязі 20 год. при $T = 723$ К в потоці сухого кисню зводить до мінімуму кількість двовалентного заліза завдяки дифузії кисню в кристалічну решітку і частково знімає механічні напруження, виникаючі в системі плівка-підкладка після росту. Довготривалий низькотемпературний відпал плівок ЗІГ в атмосфері кисню приводить до зменшення параметра ΔH ФМР на

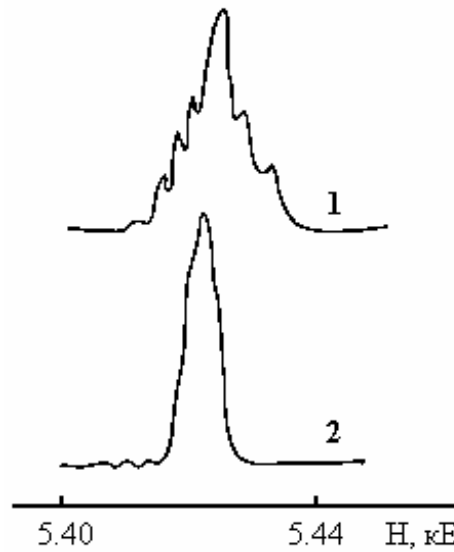


Рис. 6. Спектри магнітостатичних хвиль плівки ЗІГ: 1 – невідпалена плівка; 2 – та ж плівка, відпалена в потоці O_2 при $T = 723$ К.

18...25 %.

На рис. 6. наведені спектри магнітостатичних хвиль в одній і тій же плівці ЗІГ: невідпаленій і відпаленій в потоці O_2 при температурі 723 К. Видно, що після відпалу плівки спектр магнітостатичних хвиль суттєво “просвітлюється”.

Відпалені плівки були піддані кліматичним випробуванням, які полягали у витримці феритових епітаксійних структур на протязі 312 год. при $T = 313$ К і відносній вологості повітря 95 %. Крім того, плівки піддавали циклічній зміні температури: п’ять циклів від 223 до 333 К з періодом 1 год. Повторні вимірювання ΔH ФМР показали, що цей параметр у плівок, що пройшли низькотемпературну обробку в атмосфері O_2 , залишається практично незмінним при коливаннях температури і вологості навколишнього середовища.

[1] М.В. Логунов, В.В. Рандошкин. Влияние рассогласования параметров решетки пленок и подложек на перемангничивание висмут-содержащих феррогранатовых пленок // *Журн. техн. физ.* **64**(7), сс.197- 200 (1994).

[2] В.В. Данилов, Ю.А. Нечипорук. Эффективное возбуждение объемных МСВ в пленках ЖИГ // *Изв.вузов. Радиоэлектроника*, **70**(7), сс. 90-94 (1987).

[3] И.Е. Дикштейн, О.А. Мальцев. Ферромагнитный резонанс и магнито-статические волны в неоднородно деформированных пленках ферритов-гранатов // *Радиотехн. и электрон.*, **37**(11), сс. 2003-2009 (1992).

- [4] М.Р. Хамзе, Ю.Ф. Мальцев. Степень совершенства феррит-гранатовых пленок и ее влияние на потери МСВ // *Физика и техн. магнитн. явлений*, Куйбишев, сс.85-90 (1986).
- [5] С.И. Юшук, С.А. Юрьев, П.С. Костюк. Выращивание и свойства монокристаллических пленок $(Y,Sc)_3Fe_5O_{12}$ // *Неорганические материалы*, **33**(7), сс. 881-883 (1997).
- [6] Ю.М. Яковлев, Е.Г. Ржихина, Т.А. Крылова, Д.А. Урбонас, М.Б. Гессен. Влияние отжига в кислороде на характеристики спиновых волн в имплантированных пленках иттриевого граната // *Тезисы докл. Научно-техн. конференции молодых специалистов. Расчет, конструирование и технология изделий электрон.техн. для измерит. систем: Тезисы докладов конференций. Сер.1 Электроника СВЧ*, **1**(292), сс. 40-42 (1989).
- [7] АС 1059028 СССР, МКИ С30 В1/02; С30 В 29/28. *Способ обработки эпитаксиальных структур гранатов*. В.А. Рубан, В.В. Данилов, В.А. Одарич Бюл.№45, 4 с. (1982).
- [8] С.И. Юшук. Монокристаллические феррогранатовые пленки для микроволновой электроники // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, 1. сс.35-38 (1998).
- [9] С.И. Юшук, П.С. Костюк. Особенности исследования ферромагнитного резонанса в ферритовых эпитаксиальных структурах // *ПТЭ*, 6, сс. 91-93 (1996).
- [10] С.И. Юшук. Слоистая структура эпитаксиальных пленок железо-иттриевого граната // *ЖТФ*, **69**(12), сс. 62-64 (1999).
- [11] Ю.М. Яковлев, С.М. Генделев. *Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике*. Сов. Радио, М., 360 с. (1975).
- [12] А.Г. Гуревич, Г.А. Мелков. *Магнитные колебания и волны*. Наука, М., 463 с. (1994).
- [13] В.В. Паньков, Л.А. Башкиров, О.И. Пашковский, Ю.Г. Саксонов. Взаимная диффузия катионов в системе $Gd_3Ga_5O_{12} - Y_3Fe_5O_{12}$ // *ДАН СССР*, **256**(2), сс. 417-421 (1981).
- [14] В.В. Данилов, С.А. Ветушинский, В.А. Рубан. Диффузия ионов галлия в эпитаксиальных гранатовых пленках // *Физическая электроника*, Изд. Львов. гос. ун-та, **22**, сс.133-136 (1981).
- [15] В.Г. Костишин. Модификация свойств эпитаксиальных монокристаллических пленок феррит-гранатов $(Y,Sm,Lu,Ca)_3(Fe,Ge)_5O_{12}$ воздействием γ - квантов Co^{60} . *Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10*, Моск. гос. ин-т стали и сплавов, М., 27 с. (1995).
- [16] A. Hubert, I.V. Puchalska, H. Niedoba. Origin of anisotropy of Ca-Ge substituted epitaxial YIG // *Journ. Magnetism and Magnet Mater.*, **42**(1), pp. 35-39 (1984).
- [17] T. Tsunima. Annealing behavior of the growth-induced magnetic anisotropy in thin LPE garnet films // *Journ. Phys. Soc. Japan*, **39**(6), pp. 509-513 (1975).
- [18] В.Э. Осуховский, З.З. Дитина, Д.Е. Линкова, Л.А. Цыгельнюк, В.В. Колсанов, С.М. Григорович. Разделение ростового и магнитоупругого вкладов в магнитную анизотропию эпитаксиальных слоев феррит-граната // *ФТТ*, **30**(8), pp. 2515-2518 (1988).
- [19] В.М. Пузиков. Исследование процессов выращивания монокристаллических пленок феррогранатов жидкостной эпитаксией из раствора-расплава. *Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07*, Харьков. политехн. ин-т., X., 22 с.(1967).

S.I. Yushchuk¹, V.O. Kotsubunskiy², S.O. Yur'ev¹, I.P. Yaremiy²

Influence of Annealing on the Magnetic Properties of Ferrogarnet Films

²Preparation University, 57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, Ukraine,

¹National university "Lvivska politehnika"

High-temperature annealing of YIG and La,Ga:YIG films causes widening of the ferromagnetic resonance (FMR) line and changes the saturation magnetization at $T=1273...1673$ K in the air and the stream of O_2 and H_2 . Low-temperature annealing at $T=723$ K in the stream of dry oxygen during 20 hours decreases parameter ΔH of FMR on 18...25 % and makes it proof to the temperature and humidity changes.