

УДК 548.742:538.911:537.533.35

## МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

© 2025 г. И. А. Субботин<sup>1</sup>, Э. М. Пашаев<sup>1</sup>, А. О. Беляева<sup>1</sup>, И. Н. Трунькин<sup>1</sup>, С. С. Дубинин<sup>2</sup>, К. А. Меренцова<sup>2</sup>, М. С. Артемьев<sup>2</sup>, А. П. Носов<sup>2</sup>, А. Л. Васильев<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

\*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 06.02.2025 г.

После доработки 10.02.2025 г.

Принята к публикации 10.02.2025 г.

Проведены комплексные структурные исследования наноразмерных пленок железо-иттриевого граната, допированного висмутом, методами рентгеновской диагностики, просвечивающей/растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Определено изменение межплоскостных расстояний по глубине образцов, изучена структура границы раздела пленка–подложка и приповерхностных слоев. Выявлены особенности микроструктуры пленки – наличие пор, отсутствие дислокаций несоответствия на границе раздела, образование частиц маггемита на поверхности пленки и уменьшение содержания Вi по направлению к поверхности пленки. Сделаны предположения о влиянии содержания Вi на магнитооптические свойства в зависимости от толщины пленки.

DOI: 10.31857/S0023476125030206, EDN: BCHLYE

### ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные железо-иттриевые гранаты, допированные висмутом, состав которых может быть описан общей формулой  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (BYIG), являются уникальными материалами для современной опто- и магнитоэлектроники [1–5], поскольку характеризуются сочетанием рекордных магнитооптических и магнитных характеристик, таких как удельное фарадеевское и керровское вращения, малые управляющие магнитные поля, сравнительно слабое затухание спиновых волн, а также температурой Кюри, существенно превышающей комнатную температуру. Благодаря этому материалы системы BYIG представляют большой интерес для разработки различных устройств оптической и магнитной обработки информации, спинтроники, наноплазмоники, оптомагноники. В современных технологиях востребованы прежде всего тонкопленочные системы и наноструктуры с характерными толщинами в пределах от единиц до десятков нанометров, которые помимо известных применений в устройствах классической магнитооптической обработки и записи информации все чаще рассматривают в качестве кандидатов для перспективных систем квантовых вычислений [1, 2]. Однако

переход от объемных материалов к тонкопленочным не сводится к однозначному линейному масштабированию физических характеристик пропорционально толщине слоев, а требует решения комплекса проблем, связанных с принципиально другими физическими механизмами формирования всего комплекса свойств на наноуровне.

Формирование сверхтонких пленок BYIG возможно различными методами: золь-гель-методом [6–8], импульсным лазерным осаждением (pulsed laser deposition, или PLD) [9–14], химическим осаждением из газовой фазы (MOCVD) [15, 16], разложением металлоорганической фазы [17], магнетронным распылением на переменном токе [18], ионно-лучевым напылением [19]. Несмотря на многочисленные работы по исследованию магнитооптических свойств пленок системы BYIG, в опубликованных работах, как правило, практически отсутствуют подробные исследования их микроструктуры, границ раздела пленка–подложка, включая дислокационную структуру на границе раздела. В то же время предварительные исследования магнитооптических свойств [20] показали их существенную зависимость как от толщины пленок, так и от параметров промежуточного

слоя на границе раздела пленка–подложка. В [20] было установлено, что с уменьшением толщины пленки  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  уменьшаются магнитооптические эффекты. В этой работе была оценена критическая толщина пленки  $\sim 35$  постоянных решетки  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , т.е.  $\sim 41.5\text{--}43.0$  нм, при которой наблюдаются необычные спектральные зависимости эффектов Фарадея и Керра [20]. Более толстые пленки проявляли свойства, типичные для объемных кристаллов.

Вопрос об эволюции свойств тонких пленок магнитных оксидов с толщиной и взаимосвязь изменений микроструктуры и физических характеристик пленок с толщинами порядка единиц нанометров по сравнению с соответствующими параметрами их объемных аналогов был систематически исследован в [21, 22]. Как было отмечено в ряде работ (например, [23–26]), для получения максимально достоверной информации о связи физических свойств исследуемых наноразмерных объектов с их структурными параметрами необходимо использование комплексных разномасштабных методов.

Для выяснения механизмов эволюции структурных характеристик с изменением толщины пленок ВУГ и установления причин изменений магнитооптических свойств были проведены комплексные структурные исследования пленок, границ раздела с подложкой интегральными методами рентгеновской диагностики, которые были дополнены локально-чувствительными методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследования были получены магнетронным распылением мишени на переменном (13.8 МГц) токе. Поликристаллическая однофазная мишень состава  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  получена твердофазным синтезом из стехиометрической смеси высокочистых порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Последнее спекание проводили на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Фазовый состав мишени контролировали методами рентгеновской дифракции и микроанализа. Пленки ВУГ толщиной 30 и 51 нм выращивали в газовой смеси 90%  $\text{Ar}$  + 10%  $\text{O}_2$  при общем давлении в камере роста 0.9 Па, скорости осаждения  $V = 1.5$  нм/мин, мощности разряда 100 Вт и температуре подложки  $T = 200^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовали эпитопированные монокристаллические пластины  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) с ориентацией (111). Типичная шероховатость поверхности подложек составляла  $\sim 0.5$  нм. Послеростовую термообработку пленок проводили при  $T = 700^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона в течение 3 ч. Толщину пленок контролировали по времени осаждения. По окончании процесса роста

были выполнены исследования толщины и шероховатости поверхности методом оптической профилометрии на профилометре ZYGO New View (Zygo Corp., США). Далее, если не указано иное, при описании образцов, будем говорить о толщинах пленок, определенных методом оптической профилометрии, 30 и 51 нм. Шероховатость поверхности пленок составляла  $\sim 0.7$  нм [20].

### РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские исследования полученных пленок проводили на лабораторном дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом. Для коллимации рентгеновского излучения использовали параболическое зеркало, а также высокосовременный двукратный симметричный монохроматор Ge(220). Монохроматический пучок был сформирован с помощью системы коллимационных щелей. Для уменьшения диффузного фона и увеличения соотношения сигнал/шум перед детектором устанавливали приемные щели. Отраженный сигнал регистрировали с помощью двумерного рентгеновского пиксельного детектора в режиме точечного детектора (0D) с интегрированием пикселей по соответствующему щелевому окну.

Кривые дифракционного отражения измеряли как в широком угловом диапазоне, так и в окрестностях отражений 444 и 888. При измерении в широком угловом диапазоне ширина приемных щелей перед детектором составляла 1 мм. При прецизионных измерениях отражений 444 и 888 – 0.6 мм.

Угловые зависимости коэффициента зеркально-го отражения (кривые рентгеновской рефлектометрии) измеряли в режиме  $\theta\text{--}2\theta$  с узкими (100 мкм) щелями перед образцом и детектором.

### ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И МИКРОАНАЛИЗ

Подготовку образцов для микроструктурного и фазового анализа методами просвечивающей/растровой электронной микроскопии проводили с помощью фокусированного ионного пучка  $\text{Ga}^+$  в растровом электронно-ионном микроскопе Helios (ThermoFisher Scientific, США) стандартным методом “lift-out”. Все образцы были непроводящими, поэтому для снятия заряда в процессе изготовления поперечных сечений на поверхность образца в установке SPI coater (SPI, США) наносили тонкую пленку золота толщиной 5–10 нм. Затем перед началом процедуры подготовки образцов в микроскопе на их поверхность в месте резки ионным пучком с помощью газовой инжекционной системы микроскопа наносили слой платины. Для исключения влияния процесса подготовки образцов в микроскопе и имплантированных ионов Ga на количественные результаты энергодисперсионного

рентгеновского микроанализа (ЭРМ) один из образцов был подготовлен “классическим” методом поперечных сечений с механической шлифовкой двух склеенных срезов с последующим травлением ионами  $\text{Ag}^+$  до образования отверстия в образце. Отметим, что влияние методики приготовления образцов на микроструктуру не наблюдалось, результаты исследований оказались одинаковы. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), в том числе высокоразрешающей просвечивающей растровой электронной микроскопии (ВРПЭМ) и ЭРМ, были проведены в просвечивающем/растровом электронном микроскопе Osiris (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США) и рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Super X (ChemSTEM, Bruker, США), при ускоряющем напряжении 200 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорные кривые дифракционных отражений (КДО), измеренные для исследуемых образцов в широком угловом диапазоне, показаны на рис. 1а. В окрестностях отражений 444 и 888 КДО были записаны с высоким разрешением (рис. 1б, 1в).

На всех КДО присутствуют интенсивные дифракционные пики 444 и 888 от монокристаллической подложки  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , а также узкие пики 222 и 666 небольшой величины. Появление таких пиков может быть связано как с многоволновой

рентгеновской дифракцией в идеальных монокристаллах, так и с отражениями в случае дефектной подложки. Известно, что многоволновые дифракционные эффекты очень чувствительны даже к незначительным азимутальным отклонениям. Для проверки гипотезы о многоволновой дифракции были получены широкоугольные КДО при азимутальном повороте исследуемых образцов на случайный угол. Пики 222 и 666 остались на своих местах, что указывает на дефектную структуру подложек. В случае пленки толщиной 51 нм на широкоугольной КДО был зафиксирован дополнительный дифракционный максимум (отмечен крестиком на рис. 1а), не присутствующий на КДО остальных образцов. Природа этого пика окончательно не была ясна, однако его угловое положение близко к дифракционному отражению 222 фазы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На всех КДО помимо пиков подложки присутствуют дифракционные максимумы ВУГ (как в явном виде, так и в виде наплыва на пиках GGG), однако их угловые положения различны. К такому смещению дифракционных максимумов могут приводить как отклонения от заданной стехиометрии ВУГ, так и структурные искажения в виде напряжений/деформаций кристаллической решетки тонких пленок ВУГ из-за особенностей их формирования. Важно отметить, что ширина дифракционных пиков GGG больше расчетных значений для идеального монокристалла GGG. Это обстоятельство с учетом появлений пиков 222 и 666 на широкоугольных КДО указывает на наличие дефектов в подложках GGG.

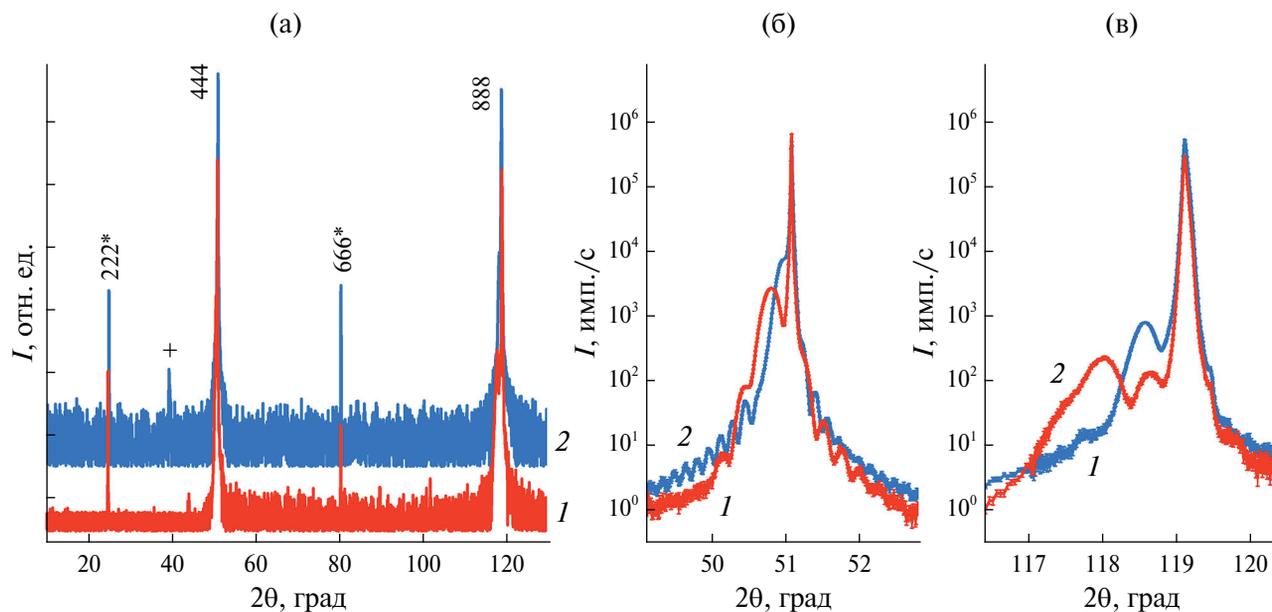


Рис. 1. Широкоугольная рентгеновская дифрактометрия (а) и кривые дифракционных отражений 444 (б) и 888 (в) от исследуемых образцов толщиной 30 (1) и 51 нм (2).

Химическая формула железо-иттриевого граната, допированного висмутом, может быть записана как  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . В предположении линейности закона Вегарда по угловому положению дифракционных пиков пленок BYIG толщиной 30 и 51 нм была проведена оценка состава слоя и содержания висмута. Согласно этим оценкам в пленке толщиной 51 нм содержание висмута составило  $x \sim 0.35$ – $0.5$ , а в пленке толщиной 30 нм –  $\sim 0.8$ – $0.95$ .

Анализ экспериментальных дифракционных данных (рис. 1) проводили путем варьирования параметров модели структуры в слоевом представлении и расчета теоретической кривой с последующим ее сравнением с экспериментальными данными [27, 28] методом наименьших квадратов, минимизируя величину  $\chi^2$ . Слойовую модель задавали набором параметров: толщинами пленки и промежуточного слоя пленка–подложка, изменением межплоскостного расстояния  $\Delta d/d$  (где  $d$  рассчитывали для отражений 444 и 888 идеальной структуры  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), а также статическим фактором Дебая–Уоллера [27, 28], характеризующим отклонение от идеального монокристаллического структурного состояния. При моделировании КДО использовали оптические параметры пленок  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Для однослойной модели структуры с параметрами, заданными по технологии роста, получить хорошее согласие теоретической кривой и экспериментальных данных не удавалось, критерий согласия  $\chi^2$  превышал 100. В этой модели с

постоянным значением  $\Delta d/d$  теоретическая кривая не описывала полученные экспериментальные данные. Поэтому слой BYIG был разбит на подслои, параметры которых варьировались. В результате удалось получить хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми и определить профили распределения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  по глубине структуры начиная от границы воздух–пленка.

Из рис. 2 видно, что профиль изменения межплоскостного расстояния в пленке толщиной 51 нм проходит значительно ниже линий, соответствующих межплоскостному расстоянию в пленке состава  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (решетка должна быть сжата), в то время как аналогичный профиль в случае пленки толщиной 30 нм асимптотически приближается к межплоскостным расстояниям в  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (небольшое растяжение решетки в середине слоя). Если стехиометрия слоя BYIG в пленке толщиной 51 нм оценена как  $\sim \text{Bi}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , то  $d_{hkl}$  для отражения 444 составляет  $\sim 1.7905$ , а следовательно, кристаллическая решетка BYIG не испытывает сильных напряжений. Обращает на себя внимание то, что при приближении к поверхности  $d_{hkl}$  увеличивается, что может быть связано с наличием вблизи поверхности образований, отличных от BYIG, например оксида железа, дифракционный пик которого наблюдается на рис. 1. Такое увеличение  $d_{hkl}$  при приближении к поверхности не наблюдается в случае пленки толщиной 30 нм. Однако в средней

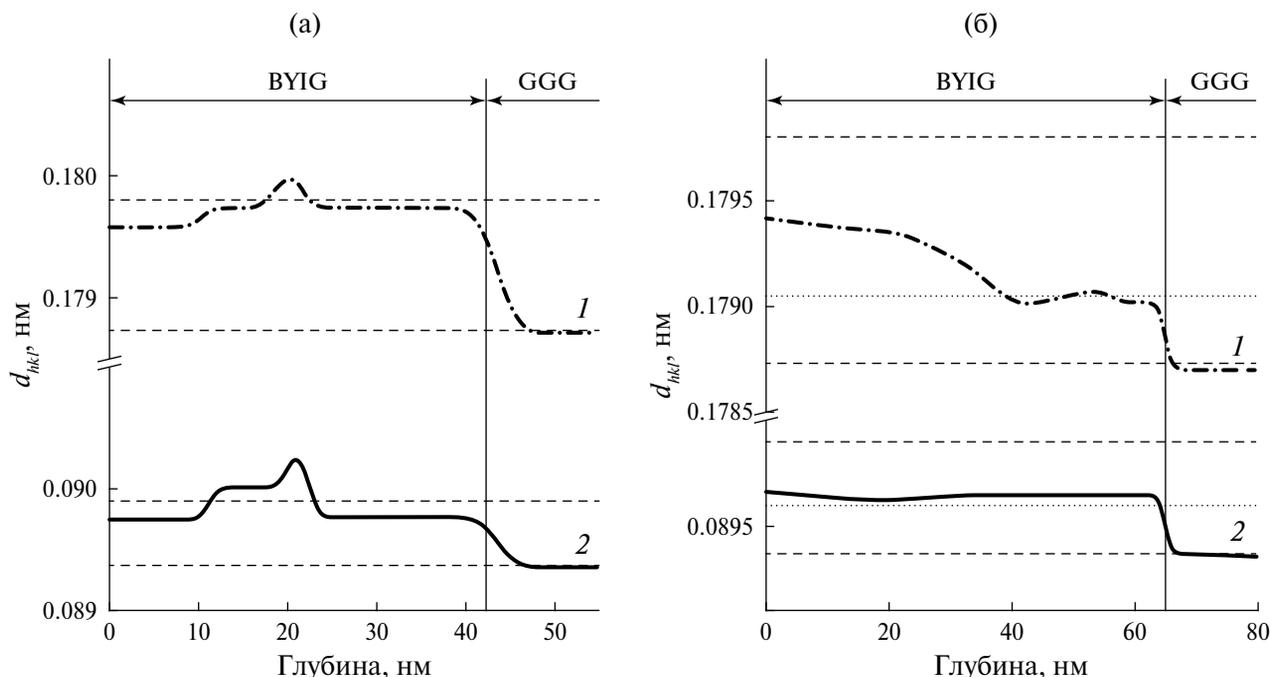


Рис. 2. Восстановленные профили распределения межплоскостного расстояния по глубине для пленок толщиной 30 (а) и 51 нм (б). Штриховыми и пунктирными линиями показаны значения межплоскостных расстояний  $d_{444}$  (1) и  $d_{888}$  (2) для идеальных монокристаллов  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ .

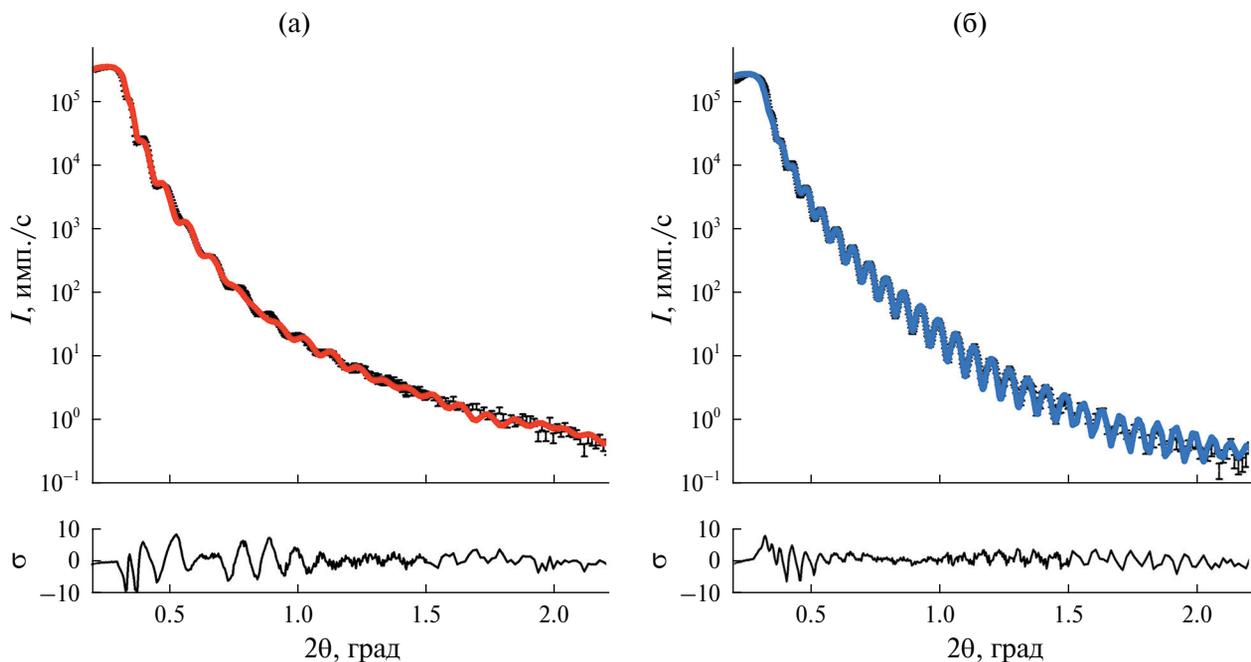


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) кривые рентгеновской рефлектометрии пленок толщиной 30 (а) и 51 нм (б), полученные для итоговой модели структуры. Нижние линии – кривые невязок  $\sigma$ .

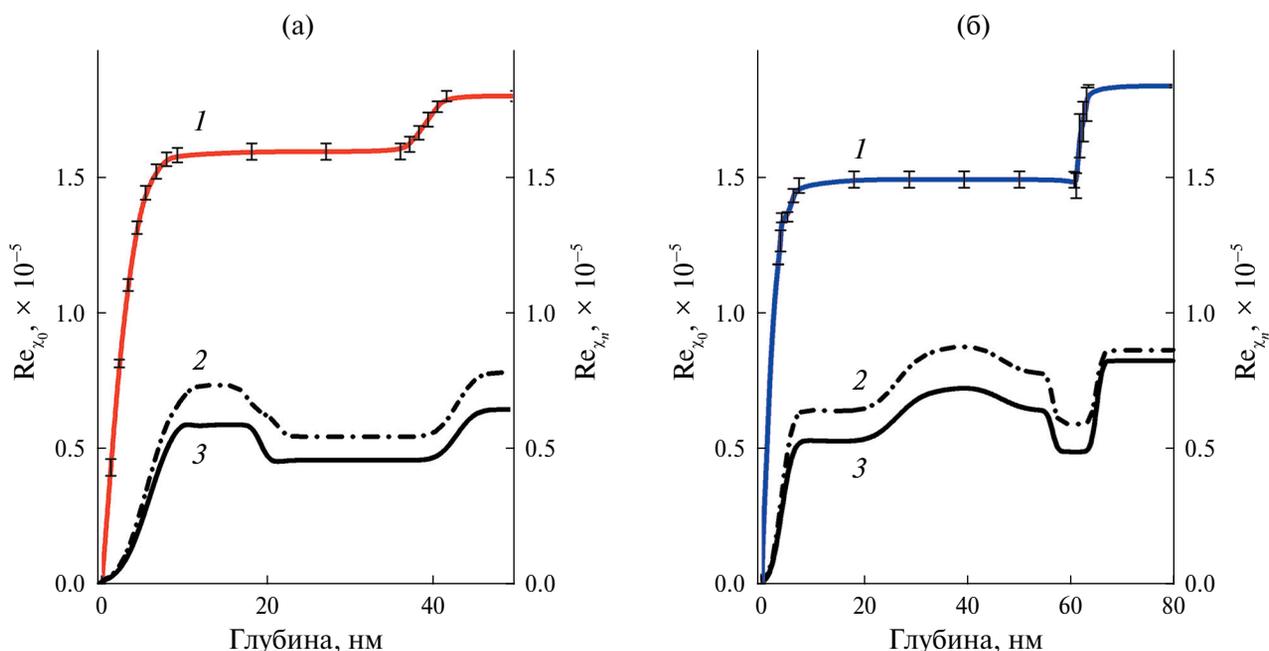


Рис. 4. Профили распределения поляризуемости  $\chi_0 - \chi_h$  по глубине пленок толщиной 30 (а) и 51 нм (б), полученные в результате анализа угловых зависимостей коэффициента зеркального отражения (1) и дифракционных отражений 444 (2) и 888 (3).

части слоя на глубине  $\sim 20$  нм имеется область, в которой решетка испытывает незначительное растяжение. В целом решетка остается ненапряженной.

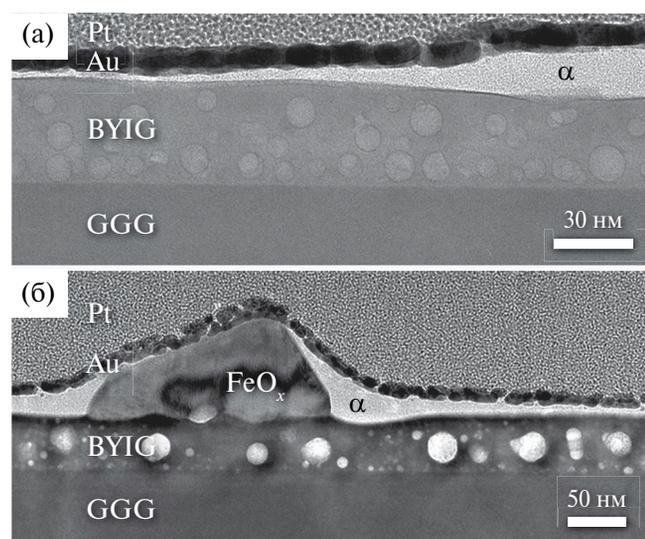
Анализ экспериментальных кривых рентгеновской рефлектометрии исследуемых образцов в области малых углов (рис. 3) проводили в рамках

ламельного подхода [29–32]. Распределение оптических параметров по глубине слоя (поляризуемость  $\chi_0 - \chi_h$ ) представлено на рис. 4. Из рисунка видно, что пленка толщиной 51 нм характеризуется относительно резкой границей пленка–подложка  $\sim 3$  нм и более протяженной границей на поверхности  $\sim 6$  нм. Толщина пленки, определенная по

результатам моделирования рентгеноструктурных данных, больше величины, определенной по результатам измерений методом оптической профилометрии, и составляет около 65 нм. Сама пленка может быть охарактеризована как слой с постоянной поляризуемостью  $\chi_0$ , значение которой немного меньше, чем ожидалось. Это может быть связано с тем, что плотность пленки ВУИГ меньше, чем плотность объемного материала. В то же время форма распределения поляризуемости  $\chi_h$  сложная, что указывает на наличие дефектов в пленке ВУИГ.

Пленка толщиной 30 нм характеризуется относительно резкой границей с подложкой, толщина которой ~4 нм, и более протяженной границей на поверхности, толщина которой ~6 нм. Общая толщина пленки по рентгеновским данным ~42 нм. “Объем” внутри пленки может быть охарактеризован как слой с постоянной поляризуемостью  $\chi_0$ , значение которой немного меньше, чем ожидалось. Вероятно, плотность пленки ВУИГ меньше, чем плотность объемного материала такого же состава. В то же время форма распределения поляризуемости  $\chi_h$  сложная, что также указывает на наличие дефектов в пленке ВУИГ. Важно отметить, что ближе к поверхности поляризуемость  $\chi_h$  образца толщиной 30 нм повышается.

Светлопольные ПЭМ-изображения поперечных сечений пленок с толщинами 30 и 51 нм представлены на рис. 5. Измерения толщины пленок непосредственно по изображениям подтвердили результаты рентгеновской диагностики: толщина пленки (с аморфным слоем на поверхности) составляет  $41 \pm 3$  нм в образце толщиной 30 нм и 60–65 нм



**Рис. 5.** Светлопольные ПЭМ-изображения поперечных сечений образцов толщиной 30 (а) и 51 нм (б). Слои Pt и Au технологические, сформированы в процессе подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований,  $\alpha$  – аморфный слой на поверхности образца.

(без учета островков оксидов железа на поверхности) в образце толщиной 51 нм. На поперечных срезах обоих образцов отчетливо видны округлые поры диаметром от 5 до 25 нм в образце толщиной 30 нм (рис. 5а) и от 3 до 30 нм в образце толщиной 51 нм (рис. 5б), причем в образце толщиной 51 нм мелкие поры располагаются преимущественно ближе к границе раздела пленка–подложка. Поверхность пленок контрастирована пленкой золота, которая была использована для снятия заряда поверхности при подготовке образцов. В обоих образцах под пленкой золота обнаружена аморфная прослойка  $\alpha$ , отчетливо проявляющаяся на изображениях благодаря светлomu контрасту (рис. 5). Эта прослойка неравномерна по толщине, в некоторых областях образца может достигать 20 нм. Присутствие прослойки может объяснить данные рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии (рис. 4), свидетельствующие о наличии неровностей и/или нарушенного слоя толщиной 6 нм. На отдельных участках поверхности кристаллической пленки ВУИГ или в верхнем слое наблюдаются частицы или островки оксидов железа ( $\text{FeO}_x$ ). Один из примеров изображения поперечного сечения пленки толщиной 51 нм показан на рис. 5б, результаты ЭРМ – на рис. 6. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что островки представляют собой оксид железа, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии о присутствии маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) на поверхности образца.

Одно из ВРПЭМ-изображений верхнего слоя пленки толщиной 30 нм с частицей оксида железа представлено на рис. 7а. Анализ изображения частицы – двумерный спектр Фурье – представлен на 7б. Этот спектр и результаты ЭРМ (рис. 7в–7д) подтверждают данные рентгеновской диагностики, свидетельствующие о том, что частица представляет собой маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с параметром элементарной ячейки  $a = 0.833$  нм, пр. гр.  $Fd\bar{3}m$  [33]. Отметим, что параметры элементарной ячейки маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  близки к параметрам элементарной ячейки магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a = 0.84$  нм), определенным еще в 1927 г. [34]. Параметр решетки был уточнен существенно позднее в ряде работ (например, [35, 36]). Эти работы указывают на относительно большой разброс параметра элементарной ячейки, но в любом случае он больше, чем у маггемита. В настоящем исследовании данные рентгеновской дифрактометрии однозначно указывают на присутствие именно маггемита.

На ВКТД–ПРЭМ-изображениях граница раздела пленка–подложка выглядит относительно резкой и гладкой. Однако типичное распределение элементов по толщине образцов (характерный пример приведен для образца толщиной 30 нм), измеренное вдоль выделенной линии (рис. 8), показывает перекрытие графиков Fe, Ga и Gd в области границы раздела ВУИГ/GGG. С одной стороны,

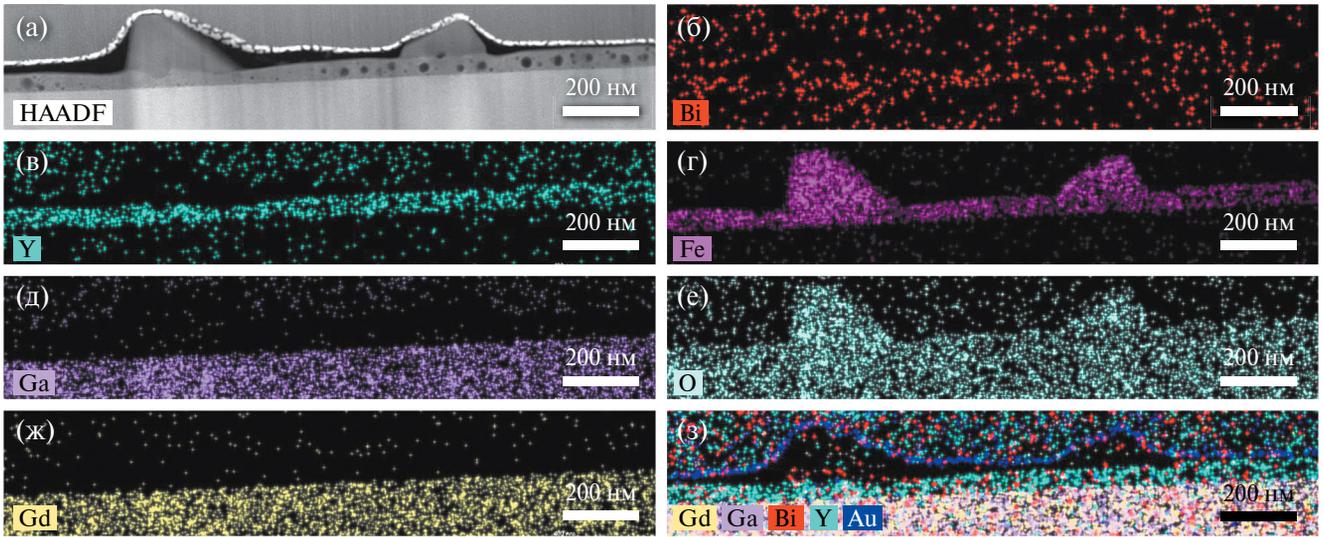


Рис. 6. Темнопольное ВКТД–ПРЭМ-изображение поперечного среза образца толщиной 51 нм (а) и карты распределения элементов: б – Bi, в – Y, г – Fe, д – Ga, е – O, ж – Gd, з – составная карта Gd, Ga, Bi, Y, Au.

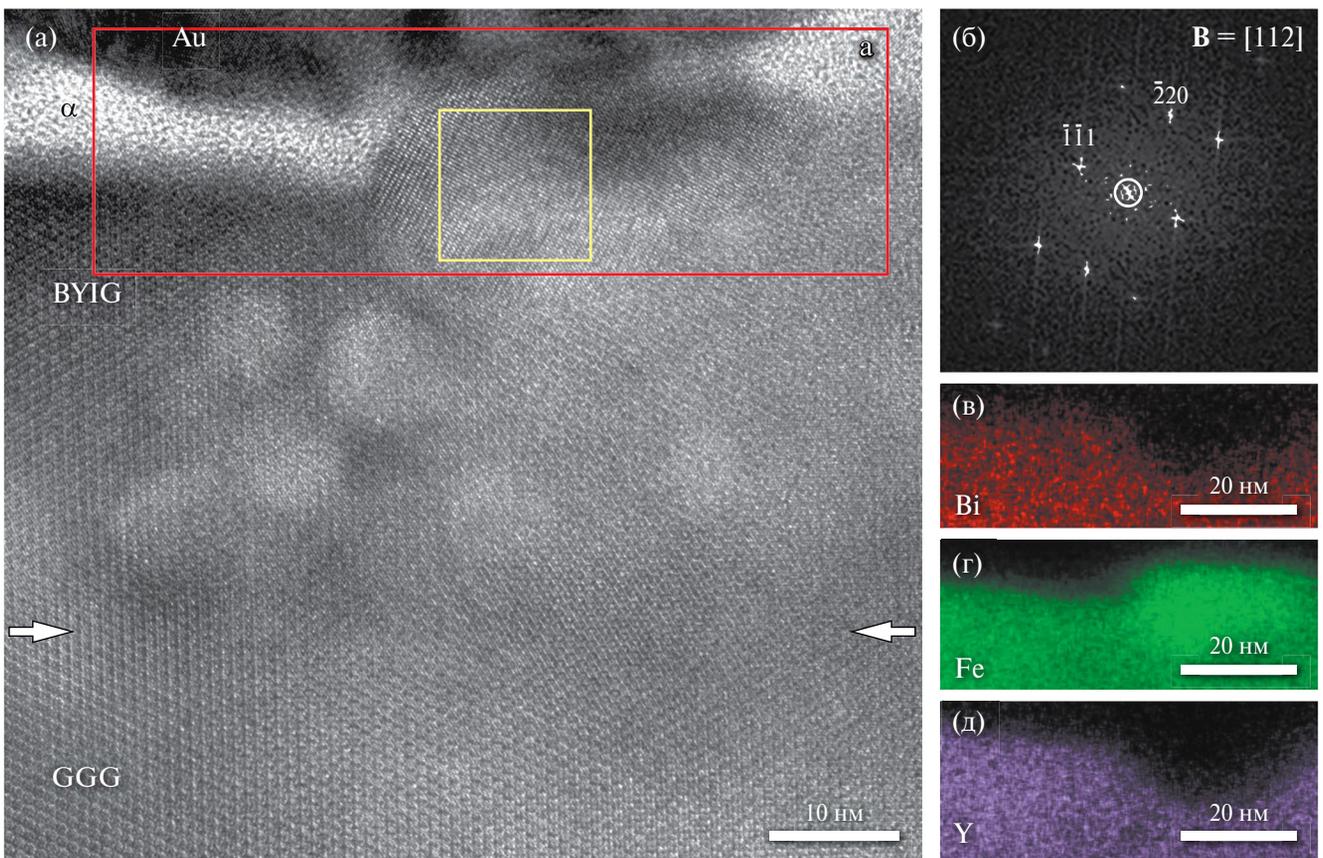
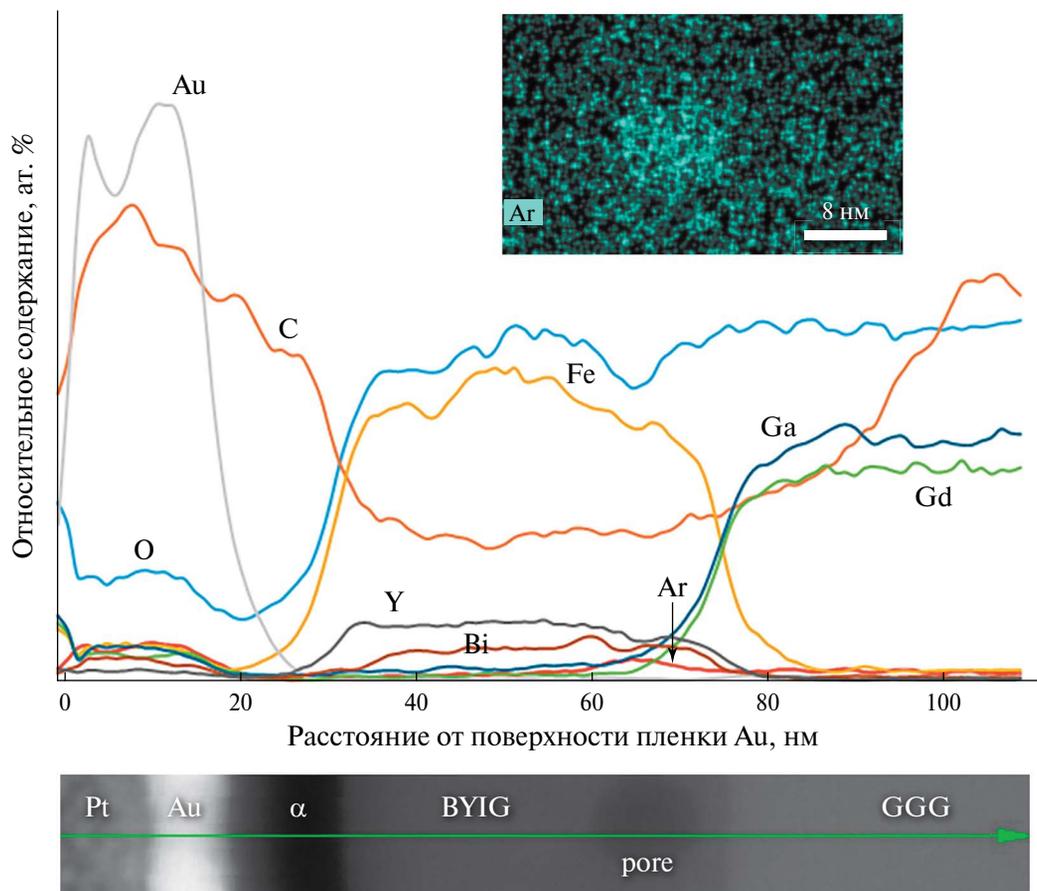


Рис. 7. ВРПЭМ-изображение пленки YIG (а): квадратом выделена частица  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , прямоугольником – область ЭРМ-картирования;  $\alpha$  – аморфный слой на поверхности пленки. Двумерный спектр Фурье, соответствующий  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в проекции [112] (б). ЭРМ-карта распределения Bi (в), Fe (г) и Y (д).

это может быть вызвано флуоресценцией и недостатком пространственного разрешения метода ЭРМ, но, с другой стороны, возможна и взаимная

диффузия в системе YIG/GGG, которая была обнаружена методами высокоразрешающей темнопольной ПРЭМ в сочетании со спектроскопией



**Рис. 8.** Графики распределения элементов, измеренных по линии от внешней поверхности защитной золотой пленки Au до ~40 нм в глубину подложки GGG. В нижней части показано ВКТД–ПРЭМ-изображение поперечного среза образца толщиной 30 нм, стрелка обозначает направление сканирования. На вставке – распределение Ag в области поры.

потерь энергии электронов [37, 38]. В этой работе однозначно продемонстрированы взаимная диффузия Gd, Y, Ga и Fe и образование промежуточного слоя толщиной ~6 нм. Образование промежуточного слоя из-за взаимной диффузии может также быть причиной изменения параметров кристаллической решетки BYIG вблизи границы раздела пленка–подложка. Графики распределения элементов (рис. 8) свидетельствуют об относительно монотонном распределении Bi, Y и Fe по толщине пленки. Такая же тенденция наблюдается в образце пленки BYIG толщиной 51 нм.

Количественные измерения показали понижение содержания Bi в областях, расположенных ближе к поверхности пленки, хотя и эти значения, и разница находятся в пределах ошибки измерений. Так, в пленке толщиной 30 нм содержание Bi вблизи поверхности составляет 2.1 ат. %, вблизи границы раздела – 2.8 ат. %, а в пленке толщиной 51 нм – 1.4 и 2.4 ат. % соответственно. Таким образом, по данным ЭРМ составы слоев следующие:

в пленке толщиной 30 нм вблизи поверхности состав соответствует  $\text{Bi}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , вблизи границы раздела –  $\text{Bi}_{0.56}\text{Y}_{2.44}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , в пленке толщиной 51 нм вблизи поверхности –  $\text{Bi}_{0.29}\text{Y}_{2.71}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , а вблизи границы раздела –  $\text{Bi}_{0.48}\text{Y}_{2.52}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

ЭРМ-исследования показали, что в областях пор увеличивается содержание Ag. В частности, это проявляется на графике распределения Ag (рис. 8) и на карте распределения Ag (вставка). Это наблюдается не для всех пор и, скорее всего, связано с тем, что часть пор оказалась вскрытой при изготовлении образца – тонкой ламели.

Элементное ЭРМ-картирование выявило еще одну особенность распределения элементов – повышенное содержание Bi в некоторых порах. Одно из подобных ВКТД–ПРЭМ-изображений поперечного среза образца толщиной 30 нм и карты распределения элементов в представленной области с избыточным содержанием Bi в порах представлены на рис. 9. В области одной из пор отчетливо видно повышение концентрации Bi (рис. 9б, 9в), в двух

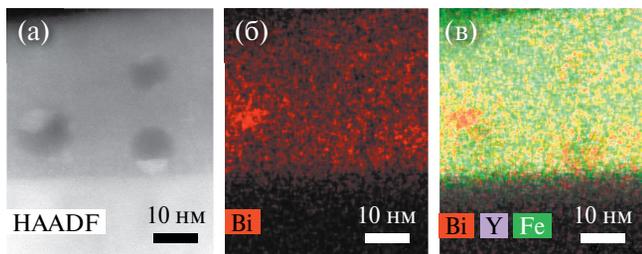


Рис. 9. Темнопольное ВКТД–ПРЭМ-изображение поперечного среза образца толщиной 51 нм (а) и карты распределения элементов: б – Bi, в – составная карта Bi, Y, Fe.

других – небольшое превышение на комплексной карте распределения (рис. 9в).

На светлопольных ПЭМ-изображениях пленки и границы раздела пленка–подложка с относительно малым увеличением дислокации несоответствия не проявляются, несмотря на несоответствие параметров решеток BYIG и GGG, которое составляет ~0.57% (параметры кубических решеток BYIG ( $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) и GGG  $a = 1.24568$  [39] и  $1.23829$  нм [40] соответственно). Также дислокации несоответствия не были обнаружены при исследовании границ раздела методом ВРПЭМ (рис. 10). Расщепления рефлексов не наблюдалось ни на электронограммах области пленка–подложка (не приводятся), ни в двумерных спектрах Фурье. Можно предположить, что благодаря присутствию Bi кристаллические решетки пленок вблизи границы раздела и подложки совпадают в высокой степени, а остаточные напряжения релаксируют на порах. Кроме этого, присутствие пор может сказаться на релаксации напряжений кристаллической решетки BYIG и привести к исчезновению дислокаций несоответствия.

Возникновение пор может быть связано с режимом роста пленок. Как было обнаружено ранее [41, 42], при определенных значениях давления аргона и температуры подложки в процессе магнетронного распыления происходит островковый рост пленок, межзеренные границы являются пустотами, а не истинными границами зерен. Пористость в пленках оксидов, керамик и металлов, полученных магнетронным распылением, наблюдалась ранее [43–50]. В дальнейшем при отжиге происходит рекристаллизация пленок с образованием главным образом округлых пор. Аморфизация поверхности пленки может быть связана с частичной декомпозицией верхнего слоя с образованием островков высотой 1–2 нм. Хотя нельзя исключать и загрязнение верхнего слоя углеродсодержащими продуктами.

Важно отметить, что по данным ЭРМ содержания висмута в пленке толщиной 30 нм больше, чем в пленке 51 нм, эти результаты совпадают с данными рентгеновской дифрактометрии. Наблюдается

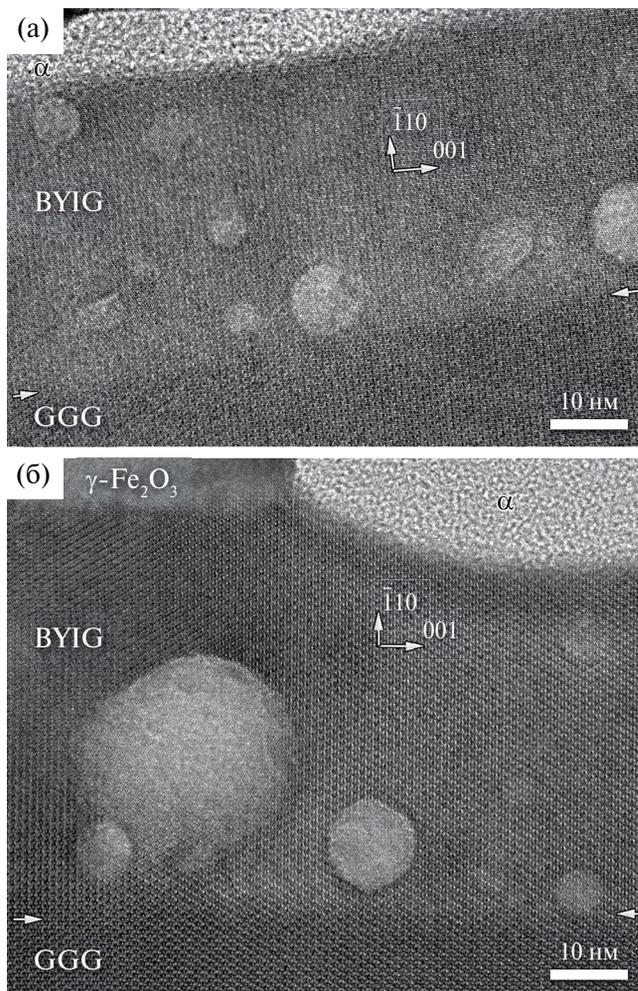


Рис. 10. ВРПЭМ-изображения образцов пленок толщиной 30 (а) и 51 нм ( $\alpha$  – аморфный слой на поверхности пленки BYIG) (б) в проекции [110]. Стрелками обозначена предполагаемая граница раздела.

сегрегация висмута по толщине слоя с увеличением его концентрации на границе слой–подложка, которая ярче выражена в пленке толщиной 51 нм. Это может быть связано с повышенной летучестью висмута [51, 52]. При отжиге он “выходит” из решетки  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и диффундирует к границе с подложкой, что сказывается на отклонении состава пленки от стехиометрии. Согласно рентгенодифракционным данным состав слоя пленки толщиной 30 нм оценивается как  $\sim\text{Bi}_{0.85}\text{Y}_{2.15}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , а пленки 51 нм –  $\sim\text{Bi}_{0.4}\text{Y}_{2.6}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Если учесть, что исследуемые образцы были сформированы и отожжены в одинаковых условиях, то такое изменение стехиометрии более толстой пленки может быть связано с тем, что она в результате отжига “аккумулирует” больше тепловой энергии, которая за более длительное время рассеивается образцом, оказывая большее влияние на висмут. В результате это приводит к значительному “выходу” висмута из

решетки  $\text{ViY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и его явно выраженной сегрегации по сравнению с более тонкой пленкой толщиной 30 нм. Кроме этого, вследствие аккомодации параметров кристаллических решеток пленки и подложки вблизи подложки происходит накопление атомов Vi, что приводит к релаксации кристаллической решетки  $\text{VYIG}$ . На более тонкую пленку подложка влияет сильнее, поэтому в образце с пленкой толщиной 30 нм при отжиге сохраняется больше Vi.

Вероятно, изменением стехиометрии можно объяснить наблюдаемые в спектрах эффектов Фарадея и Керра особенности, описанные в [20]. Пониженное содержание висмута в висмут-итрий-железном гранате в случае пленки толщиной 51 нм приводит к сдвигу магнитооптических спектров в длинноволновую область, а наличие пор в образцах, концентрация которых в середине слоев больше, чем у поверхности или подложки, приводит к снижению амплитуды магнитооптических эффектов. Отметим, что, несмотря на схожесть структуры пленок 51 и 30 нм, в пленке толщиной 51 нм встречаются поры большего размера по сравнению с пленкой 30 нм, что приводит к меньшей интенсивности спектров эффектов Фарадея и Керра пленки толщиной 51 нм по сравнению с пленкой толщиной 30 нм.

Обнаруженные в результате электронно-микроскопических исследований поры оказывают влияние на суммарную толщину пленок, увеличивая ее, что подтверждают рентгеновские и микроскопические исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комплексных структурных исследований образцов пленок  $\text{VYIG}$  на подложках  $\text{GGG}$  получены следующие результаты.

Толщины пленок, определенные по результатам рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, на 20–25% превышают величины, полученные оптической профилометрией, что, возможно, связано с высокой плотностью пор, размеры которых достигают 25–30 нм. Эти результаты подтверждают предположения, сделанные по данным измерений магнитооптических свойств пленок. Формирование пор, по-видимому, связано с условиями роста и последующей термообработкой пленок.

На границах раздела исследованных образцов не обнаружено дислокаций несоответствия, что может быть связано с изменением параметров элементарной ячейки пленок в зависимости от содержания Vi и релаксацией напряжений в пленке, вызванной порами.

Сдвиг спектров, полученных при исследовании магнитооптических свойств, может быть связан с изменением содержания Vi по толщине пленок.

Результаты оценок содержания Vi, полученных различными методами, с учетом ошибок изменений близки, причем совпадает тенденция уменьшения содержания Vi по направлению к поверхности пленки. Объяснены причины изменения содержания Vi с толщиной пленок.

На поверхности пленки толщиной 51 нм обнаружены островки фазы маггемита.

Предложены структурные модели формирования нарушенных слоев на поверхности и на границе раздела пленка–подложка. Обнаруженный по данным рентгеновской диагностики, электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа промежуточный слой на границе раздела пленка–подложка может быть связан с взаимной диффузией Gd, Y, Ga и Fe.

Рентгеновские и электронно-микроскопические измерения проводили на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронных и нейтронных исследований и Ресурсных центров Курчатовского комплекса по нано-, био-, когнитивным и социогуманитарным технологиям Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Формирование тонких пленок выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 24-42-02008. Исследования в Институте физики металлов УрО РАН проведены в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема “Функция” № 122021000035-6).

Электронно-микроскопические исследования выполнены в рамках госзадания КК КиФ 2ф.1.3. “Применение и развитие методов диагностики неорганических, органических и биоорганических материалов с использованием рентгеновского, синхротронного излучений, электронов и нейтронов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvezdin A.K., Kotov V.A.* // *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*. CRC Press, 1997. P. 381.  
<https://doi.org/10.1887/075030362x>
2. *Stadler B.J.H., Mizumoto T.* // *IEEE Photonics J.* 2013. V. 6. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1109/JPHOT.2013.2293618>
3. *Kharratian S., Urey H., Onbasli M.C.* // *Adv. Opt. Mater.* 2020. V. 8. № 1. P. 1901381.  
<https://doi.org/10.1002/adom.201901381>
4. *Alisafae H., Ghanaatshoar M.* // *Appl. Opt.* 2012. V. 51. № 21. P. 5144.  
<https://doi.org/10.1364/AO.51.005144>
5. *Telegin A., Sukhorukov Y.* // *Magnetochemistry*. 2022. V. 8. № 12. P. 173.  
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8120173>

6. *Rehspringer J.-L., Bursik J., Niznansky D. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 211. № 1–3. P. 291. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00749-0](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00749-0)
7. *Erol M., Ozturk Y., Avgin I. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. V. 153. № 1. P. 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/153/1/012049>
8. *Matsumoto K., Sasaki S., Asahara Y. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104. P. 451. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90875-O](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90875-O)
9. *Sellappan P., Tang C., Shi J. et al.* // *Mater. Res. Lett.* 2017. V. 5. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1195779>
10. *Kumar R., Samantaray B., Hossain Z.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2019. V. 31. P. 435802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab2e93>
11. *Sposito A., Gregory S.A., de Groot P.A.J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 5. <https://doi.org/10.1063/1.4864134>
12. *Kahl S., Grishin A.M.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 278. № 1–2. P. 244. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1355>
13. *Kidoh H., Morimoto A., Shimizu T.* // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. № 2. P. 237. <https://doi.org/10.1063/1.105977>
14. *Fratello V.J., Licht S.J., Brandle C.D. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 1994. V. 142. № 1–2. P. 93. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)90274-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)90274-7)
15. *Okada M., Katayama S., Tominaga K.J.* // *Appl. Phys.* 1991. V. 69. № 6. P. 3566. <https://doi.org/10.1063/1.348498>
16. *Deschanvres J.L., Cenda D.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. № 2. P. 1172. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)01290-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)01290-2)
17. *Jesenska E., Yoshida T., Shinozaki K. et al.* // *Opt. Mater. Express.* 2016. V. 6. № 6. P. 1986. <https://doi.org/10.1364/OME.6.001986>
18. *Krumme J.P., Doormann V., Willich P.* // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 8. P. 3885. <https://doi.org/10.1063/1.335486>
19. *Okuda T., Koshizuka N., Hayashi K. et al.* // *IEEE Trans. Magn.* 1987. V. 23. № 5. P. 3491. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1987.1065531>
20. *Sukhorukov Y.P., Telegin A., Lobov I.D. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2024. V. 608. P. 172415. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172415>
21. *Lee I.J., Kim J.Y., Yu C. et al.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2005. V. 23. P. 1450. <https://doi.org/10.1116/1.2013321>
22. *Andreeva M., Baulin R., Nosov A. et al.* // *Magnetism.* 2022. V. 2. № 4. P. 328. <https://doi.org/10.3390/magnetism2040023>
23. *Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Nikolaev K.V. et al.* // *Opt. Express.* 2014. V. 22. № 17. P. 20076. <https://doi.org/10.1364/OE.22.020076>
24. *Jergel M., Mikulik P., Majkova E. et al.* // *J. Phys. D.* 1999. V. 32. № 10A. P. A220.
25. *Васильев А.Л., Субботин И.А., Беляева А.О. и др.* // *Физика металлов и металловедение.* 2024. Т. 125. № 1. С. 70.
26. *Пруцков Г.В., Чесноков Ю.М., Васильев А.Л. и др.* // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 6. С. 947. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060194>
27. *Афанасьев А.М., Имамов Р.М., Ломов А.А. и др.* // *Тр. ФТИАН.* 1999. Т. 14. С. 54.
28. *Афанасьев А.М., Чуев М.А., Имамов Р.М. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2001. Т. 74. № 10. С. 560.
29. *Chesnokov Y.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V. et al.* // *Thin Solid Films.* 2017. V. 632. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.033>
30. *Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L. et al.* // *Phys. B: Condens. Matter.* 2019. V. 573. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.044>
31. *Born M., Wolf E.* *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light.* Cambridge: University Press. 1999. 952 p.
32. *Abel's F.* // *J. Phys. Radium.* 1950. V. 11. № 7. P. 307. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01950001107030700>
33. *Dvoryankina G.G., Pinsker Z.G.* // *Doklady Akademii Nauk SSSR. Russ. Acad. Sci.* 1960. V. 132. № 1. P. 110.
34. *Claassen A.A.* // *Proc. Phys. Soc. London.* 1925. V. 38. № 1. P. 482. <https://doi.org/10.1088/1478-7814/38/1/348>
35. *Mazzocchi V.L., Parente C.B.R.* // *J. Appl. Cryst.* 1998. V. 31. P. 718.
36. *Okudera H., Toraya H.* // *Z. Kristallogr.* 1998. V. 213. P. 461.
37. *Mitra A., Cespedes O., Ramasse Q. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 11774. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10281-6>
38. *Fischer P., Hälgl W., Stoll E. et al.* // *Acta Cryst.* 1966. V. 21. № 5. P. 765.
39. *Durán A., Ostos C., Arnache O. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. № 13. <https://doi.org/10.1063/1.5005908>
40. *Sawada H.* // *J. Solid State Chem.* 1997. V. 132. № 2. P. 300. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7462>
41. *Thornton J.A.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1974. V. 11. № 4. P. 666. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
42. *Thornton J.A.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1975. V. 12. № 4. P. 830. <https://doi.org/10.1116/1.568682>
43. *Masłyk M., Borysiewicz M.A., Wzorek M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 389. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.098>

44. *Borysiewicz M.A., Dynowska E., Kolkovsky V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2012. V. 209. № 12. P. 2463. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228041>*
45. *Fortio Godinho V.C., Rojas Ruiz T.C., Fernández Camacho A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 149. № 1. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.018>*
46. *Godinho V., Moskovkin P., Álvarez R. et al. // Nanotechnology. 2014. V. 25. № 35. P. 355705. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/35/355705>*
47. *Han Y., Li S., Li X. et al. // ACS Omega. 2024. V. 9. № 12. P. 14551. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00540>*
48. *Dukarov S., Petrushenko S., Sukhov V. et al. // Problems Atomic Sci. Technol. 2014. V. 89. P. 110.*
49. *Borysiewicz M.A., Barańczyk P., Zawadzki J. et al. // Crystals. 2024. V. 14. № 11. P. 965. <https://doi.org/10.3390/cryst14110965>*
50. *Lee Y.Z., Zeng W.Y., Cheng I.C. // Thin Solid Films. 2020. V. 699. P. 137913. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137913>*
51. *Chen L., Kong L., Wang Y. et al. // Metall. Mater. Trans. B. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03409-3>*
52. *Zurbuchen M.A., Lettieri J., Fulk S.J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 26. P. 4711. <https://doi.org/10.1063/1.1574406>*

## MICROSTRUCTURE OF BISMUTH DOPED YTTRIUM IRON GARNETS THIN FILMS

I. A. Subbotin<sup>a</sup>, E. M. Pashaev<sup>a</sup>, A. O. Belyaeva<sup>a</sup>, I. N. Trunkin<sup>a</sup>, S. S. Dubinin<sup>b</sup>,  
K. A. Merentsova<sup>b</sup>, M. S. Artemyev<sup>b</sup>, A. P. Nosov<sup>b</sup>, A. L. Vasiliev<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

<sup>c</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

\*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

**Abstract.** Complex structural studies of nanosized bismuth-doped yttrium iron garnet (BYIG) films were performed using X-ray diagnostics, scanning/transmission electron microscopy, and energy-dispersive X-ray microanalysis. The crystal structure of the film-substrate interface, the near-surface layers together with change in interplanar distances along the film thickness were determined. The features of the film microstructure were revealed: the presence of pores, the absence of misfit dislocations at the interface, the formation of maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) particles on the film surface and a decrease in the Bi content towards the film surface. Assumptions were made about the change in the Bi content depending on the film thickness, which can serve as an explanation for the mechanism of decreasing the magnitude of magneto-optical effects in these films with decreasing thickness.