

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ (Y_2O_3 - Fe_2O_3) НАНОРАЗМЕРНОГО ДИАПАЗОНА ТОЛЩИНЫ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ InP

© 2019 И. Я. Миттова¹, Б. В. Сладкопцев¹✉, В. О. Миттова², Nguyen Anh Tien³,
Е. И. Копейченко¹, Н. В. Хороших², И. А. Варначкина¹

¹Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

²Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко
ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Российская Федерация

³Ho Chi Minh City University of Education
Ho Chi Minh City, Vietnam

Аннотация: Методом центрифугирования сформированы пленки наноразмерного диапазона толщины (лазерная, спектральная эллипсометрия) системы Y_2O_3 - Fe_2O_3 на монокристаллическом InP из нитратного раствора. Состав пленок, выращенных без отжига – YFe_2O_4 ; отожженных термически при 200 °С – YFe_2O_4 , Fe_2O_3 с примесью Fe_3O_4 ; прошедших импульсную фотонную обработку (50 Дж/см², 0.4 с) и термоокисидирование (450–550 °С, время 10–60 мин) – YFe_2O_4 и $YFeO_3$. Отжиг с последующим термоокисидированием способствует уменьшению размера зерен на поверхности выращенной пленки, но увеличивает среднюю шероховатость. Импульсная фотонная обработка обуславливает повышенную неровность поверхности гетероструктуры.

Ключевые слова: ферриты иттрия, тонкие пленки, осаждение и центрифугирование, гетероструктуры, фосфид индия, термоокисидирование, импульсная фотонная обработка.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию нанопорошков ферритов редкоземельных элементов и материалов на их основе [1–4], характеризующихся перовскитоподобной структурой, обусловлен комплексом их уникальных электромагнитных свойств [5–15] (сегнетоэлектрические, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость, мультиферроизм), высокой механической прочностью и жаростойкостью. Кроме того, они широко используются как катализаторы [16]. Среди множества ортоферритов РЗЭ особо выделяется ортоферрит иттрия – $YFeO_3$, многообразие практически важных свойств которого (мультиферроик, полупроводник, фотокатализатор в видимой области света и т. п.) дополняется экономической целесообразностью использования материалов на его основе ввиду наибольшей распространенности элементарного Y среди всего ряда РЗЭ [17]. Согласно представленным в

[18] данным по фазовой диаграмме состояния системы Fe_2O_3 - Y_2O_3 , ортоферрит иттрия является термодинамически стабильным во всем температурном интервале существования твердой фазы системы с соотношением компонентов Fe_2O_3 - Y_2O_3 = 1:1 вплоть до температуры его конгруэнтного плавления, равной 1720 °С. Тем не менее, в тонкопленочном состоянии, особенно в пленках наноразмерного диапазона толщины, могут проявляться другие особенности и свойства. Этому виду наноматериалов сейчас, наряду с нанокристаллами, уделяется особое внимание [19] в связи с интенсивным развитием медицинских методов диагностики, таких как иммуноферментный анализ, гипертермия и транспорт лекарств с применением магнитных нанообъектов. Особое место среди средств регистрации магнитных полей занимают магнитомодуляционные сенсоры с использованием магнитоупорядоченного материала, поскольку они обеспечивают наибольшую энергию взаимодействия с исследуемым полем, и, потенци-

✉ Сладкопцев Борис Владимирович,
e-mail: dp-kmins@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

ально, чрезвычайно высокую чувствительность, не требуют охлаждения, дешевы и технологичны [20–21]. К тому же немаловажно, что допирование пленок ферритов различными ионами для целевых применений позволяет прецизионно управлять их характеристиками [22–25]. В [26] показана возможность формирования наноразмерных пленок феррита иттрия на кремнии из раствора методом центрифугирования, однако необходимо отметить, что результат этой работы в большой мере обусловлен возможностью осуществления высокотемпературного отжига пленок, необходимого для формирования целевой фазы, именно на кремниевой подложке, устойчивой к высоким температурам.

Цель настоящей работы – синтез пленок системы ($Y_2O_3-Fe_2O_3$) наноразмерного диапазона толщины на монокристаллическом InP, установление их состава и характеристик поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор методики основан на работе, проведенной в нашей лаборатории ранее [26]. В эксперименте исходными веществами служили нитрат железа (III) 9-ти водный $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ х. ч., нитрат иттрия 6-ти водный $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ч., дистиллированная вода, взятые в стехиометрическом отношении, концентрация растворов – 0.008 mol/l, суммарный объем раствора – 100 ml.

Растворы нитратов железа (III) и иттрия готовили растворением соответствующих солей в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Приготовленный раствор кипятили до образования геля, наносили на подложку InP центрифугированием (Centrifuge type MPW-31) со скоростью 2000 rpm в течение 1 минуты, а затем – со скоростью 5000 rpm в течение 15 минут, нанесение продолжали до достижения необходимой толщины. Подложками служили монокристаллические полированные пластины InP (ФИЭ, (100), легирован оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 K не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, собственный *n*-тип проводимости), предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77. 92.80 %) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750. 56 %) : $H_2O = 2:1:1$ в течение 10 минут, многократно промытые в дистиллированной воде и высушенные на воздухе.

Синтезированные образцы отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100, термический отжиг (ТО)) в режиме $200 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 минут, образец сравнения не подвергали отжигу. Импульсную фотонную обработку (ИФО) образцов прово-

дили на предназначенной для отжига полупроводниковых материалов модернизированной установке УОЛП-1М. Нагрев осуществлялся излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Доза облучения 50 J/cm^2 время обработки 0.4 s. Выбор данного режима основан на приемлемой диффузионной активности компонентов [27]. Замена термического отжига на импульсный фотонный может сильно перестроить структурно-фазовые превращения в пленке, т. к. такой отжиг будет действовать в основном на включения, практически не затрагивая оптически прозрачную матрицу. Кроме того, высокая скорость процесса такого отжига уменьшает вероятность разрастания нанокристаллов.

Термическое оксидирование образцов проводили в проточном кварцевом реакторе малоинерционной трубчатой печи МТП-2МР (регулятор температуры ОВЕН ТРМ-201) в атмосфере кислорода (скорость потока 30 l/h) в температурном интервале 450-550 $^\circ\text{C}$, общее время оксидирования – 60 минут.

Толщину синтезированных пленок определяли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, погрешность определения углов поворота поляризатора, анализатора и плеч прибора $\pm 1^\circ$, погрешность измерения толщины пленки $\pm 1 \text{ nm}$). Для корректировки данных лазерной эллипсометрии использовали спектральный эллипсометр «Эллипс-1891», работающий по статической схеме в диапазоне длин волн от 250 до 1100 nm. Точность измерения эллипсометрических параметров $\delta\psi = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$.

Для спектральной эллипсометрии расчет производили по модели Коши, предполагающей однослойную гладкую плёнку. Условием, определяющим правильность нахождения толщины плёнок, являлась сходимость экспериментальных и расчётных спектров, полученных в результате моделирования. Из табл. 1 следует, что все осажденные центрифугированием пленки по толщине отвечают нанометровому диапазону.

При исследовании фазового состава наноразмерных тонких плёнок методом рентгенофазового анализа (РФА) необходимо было учитывать, что толщина подложки на порядки превышает толщину плёнки, что приводит к значительной интенсивности пиков подложки по сравнению с пиками плёнки. Кроме того, в случае нанесения плёнок на ориентированную подложку возможно проявление текстурированности тонких плёнок, что приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих данной ориентации, и уменьшению остальных. В настоящей работе

Таблица 1. Режимы синтеза образцов пленок системы (Y₂O₃-Fe₂O₃) на монокристаллическом InP центрифугированием**[Table 1.** Modes of synthesis of samples of film (Y₂O₃-Fe₂O₃) systems using single-crystal InP by centrifugation]

№ образца [Sample number]	Отжиг [Annealing]	Толщина плёнки, нм [Film thickness, nm]
1	Без отжига [Without annealing]	55
2	ТО [TA], 200 °С, 120 мин [min]	58
3	Без отжига [Without annealing]	61
4	Без отжига [Without annealing]	57
5	Без отжига [Without annealing]	69
6	Без отжига [Without annealing]	69
7	ИФО [PFT] 50 Дж/см ² [J/cm ²]	66

РФА проводили с использованием рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'tra на отфильтрованном CuK α ($\lambda = 0.154018$ nm) излучении. Начальный угол съёмки составлял $2\theta = 20^\circ$, конечный – $2\theta = 70^\circ$, шаг = 2° . Идентифицируемые пики на сканируемом интервале в 2° имеют такую же интенсивность, что и в полном РФА спектре, но значительно пониженный уровень шумов, что позволяет выделить требуемые компоненты на фоне шумовой дорожки. Качественный анализ основан на сравнении экспериментальных дифрактограмм с картотекой базы данных PCDFWIN [28]. При этом критерием присутствия в образце той или иной фазы служит совпадение как минимум с двумя сильными линиями эталона [29].

Морфологию поверхности синтезированных образцов исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на установке Solver P47 Pro корпорации NT-MDT с кантилевером HA_NC Etalon. Минимальное время фиксированного измерения в одной точке поверхности – 0.3 ms, размер области сканирования $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения Nova RC1 и заключалась в анализе средней шероховатости поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин). В качестве взаимодополняющего использовали метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, лабораторный нанотехнологический комплекс «Умка», разработанный на

базе усовершенствованного сканирующего туннельного микроскопа модели «Умка-02-U»).

Обработку данных кинетики формирования пленок вели в соответствии с [30], для оценки хемостимулирующего влияния нанесенной пленки (Y₂O₃-Fe₂O₃) на процесс термоокисидирования InP рассчитывали значения относительного увеличения b толщины сформированной пленки по сравнению с эталоном (раз):

$$b = \Delta d_{\text{хемостим}} / \Delta d_{\text{эталон}}, \quad (1)$$

где $\Delta d_{\text{хемостим}}$ – изменение толщины пленки при окисидировании гетероструктур с нанесенным хемостимулятором за вычетом толщины последнего; $\Delta d_{\text{эталон}}$ – изменение толщины оксидной пленки при собственном окисидировании, использованы данные [30], ранее полученные на аналогичных подложках.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных на рис. 1 данных РФА для образца № 1 (см. табл. 1) следует, что основной фазой в осажденной центрифугированием пленке является YFe₂O₄, так как подавляющее большинство пиков соответствует данной фазе, и их интенсивность достаточно высока. Это однофазный образец, в котором не обнаружено примесей.

После отжига в образце № 2 (рис. 2) основными фазами являются YFe₂O₄, Fe₂O₃, так как подавляющее большинство пиков, интенсивность которых достаточно высока, соответствует этим фазам. В качестве примеси выступает Fe₃O₄.

Таким образом, образец без отжига обладает большей степенью фазовой гомогенности.

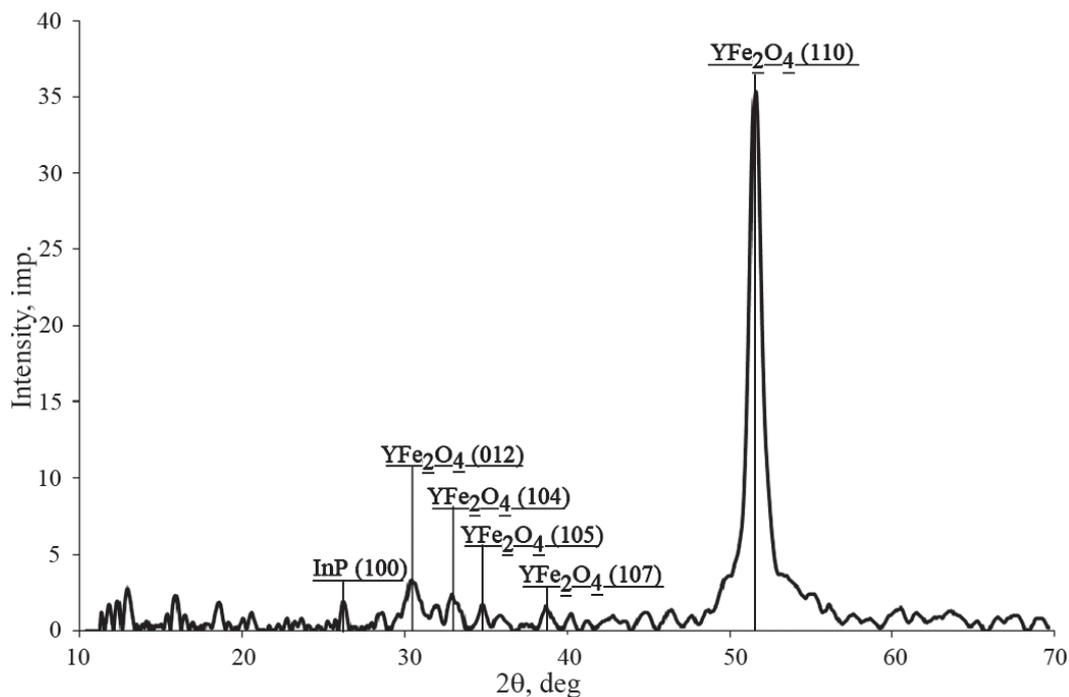


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца №1 ($Y_2O_3-Fe_2O_3$)/InP (без отжига до окислирования)
 [Fig. 1. X-ray diffractogram of sample No. 1 ($Y_2O_3-Fe_2O_3$)/InP (without annealing before oxidation)]

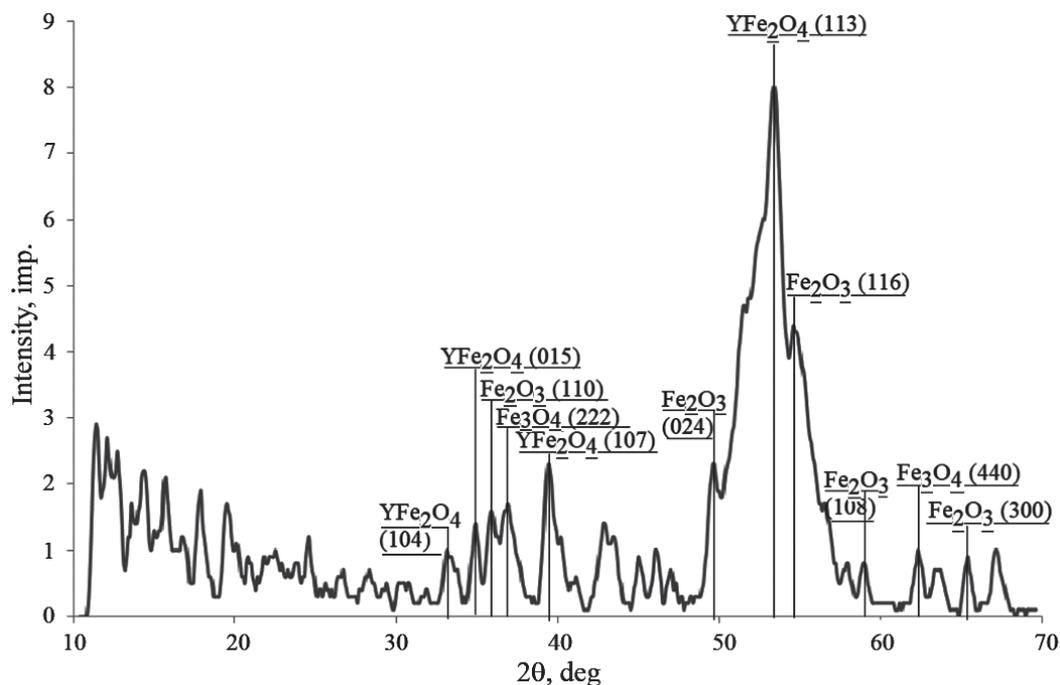


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца №2 ($Y_2O_3-Fe_2O_3$)/InP (после отжига до окислирования)
 [Fig. 2. X-ray diffractogram of sample No. 2 ($Y_2O_3-Fe_2O_3$)/InP (after annealing before oxidation)]

Ввиду большей фазовой однородности термоокисидирование сформированных гетероструктур системы Y₂O₃-Fe₂O₃/InP проводили при температурах: 450, 475, 500, 530 и 550 °С в течение 60 минут с использованием неотожженных образцов. Полученные данные сравнивали с таковыми для собственного оксидирования InP, приведенными в [30], и рассчитывали относительное увеличение толщины пленки на основании (1). Эти результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при температурах 450–500 °С рост пленок на гетероструктурах замедляется по сравнению с собственным оксидированием, а при 530, 550 °С ускорение роста пленок *b* на гетероструктурах достигает 2.64 раз.

На рис. 3 приведена дифрактограмма оксидированного образца, из которой следует, что ос-

новными фазами являются YFe₂O₄ и YFeO₃, примесей не обнаружено.

Таким образом, оксидирование приводит к образованию в пленках новой фазы YFeO₃ (ср. с рис. 1), что в дальнейшем может улучшить магнитные свойства образцов и увеличить их каталитическую активность в соответствующих окислительно-восстановительных процессах. Примечательно, что эти же фазы зафиксированы и в образце № 7, синтезированном с ИФО без термоокисидирования (50 J/cm², 0.4 s, рис. 4), что подтверждает вывод о возможности посредством ИФО синтезировать сложноокисидные функциональные пленки за рекордно короткое время без термического, анодного и т. п. оксидирования.

Однако по данным СТМ, ИФО обуславливает повышенную неровность поверхности гетеро-

Таблица 2. Относительное увеличение толщины пленок (раз), сформированных оксидированием неотожженных слоев системы Y₂O₃-Fe₂O₃ на InP при 450–550 °С в течение 60 мин

[Table 2. Relative increase in the film thickness (times) formed by the oxidation of unannealed layers of the Y₂O₃-Fe₂O₃ system on InP at 450–550 °С for 60 min]

T, °C/t, мин [T, °C/t, min]	b					
	10	20	30	40	50	60
450	0.20	0.31	0.60	0.43	0.51	0.35
475	0.54	0.60	0.67	0.80	0.71	0.82
500	0.57	0.58	0.56	0.71	0.70	0.61
530	1.03	1.08	1.22	0.78	0.98	1.05
550	1.36	1.10	1.71	1.92	2.20	2.64

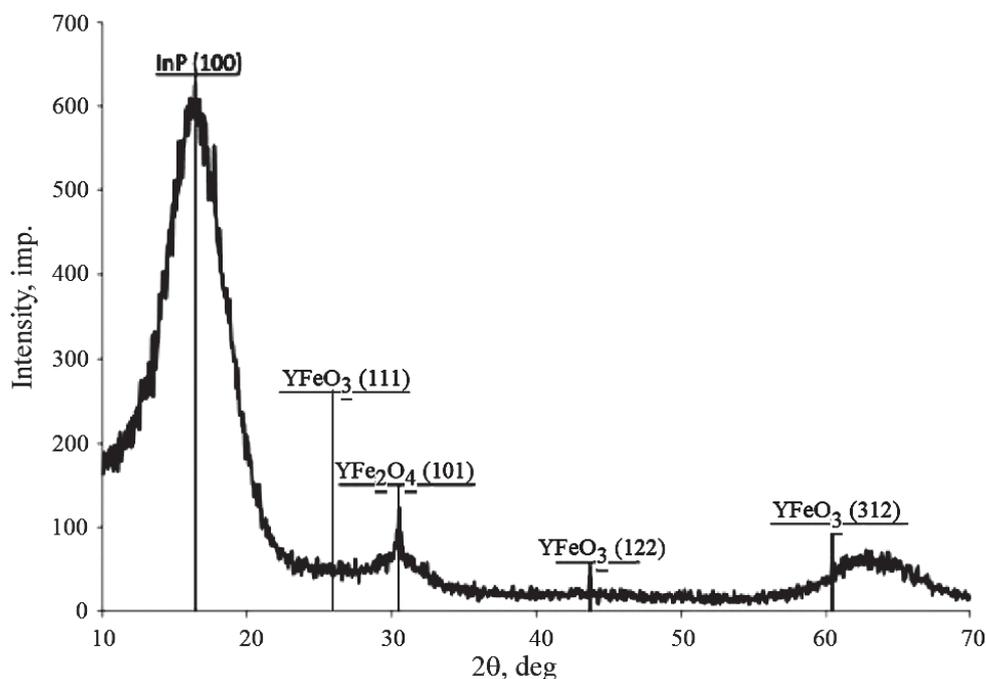


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца № 4 (Y₂O₃-Fe₂O₃)/InP (после оксидирования при 500 °С, 60 мин)

[Fig. 3. X-ray diffractogram of sample No. 4 (Y₂O₃-Fe₂O₃)/InP (after oxidation at 500 °С, 60 min)]

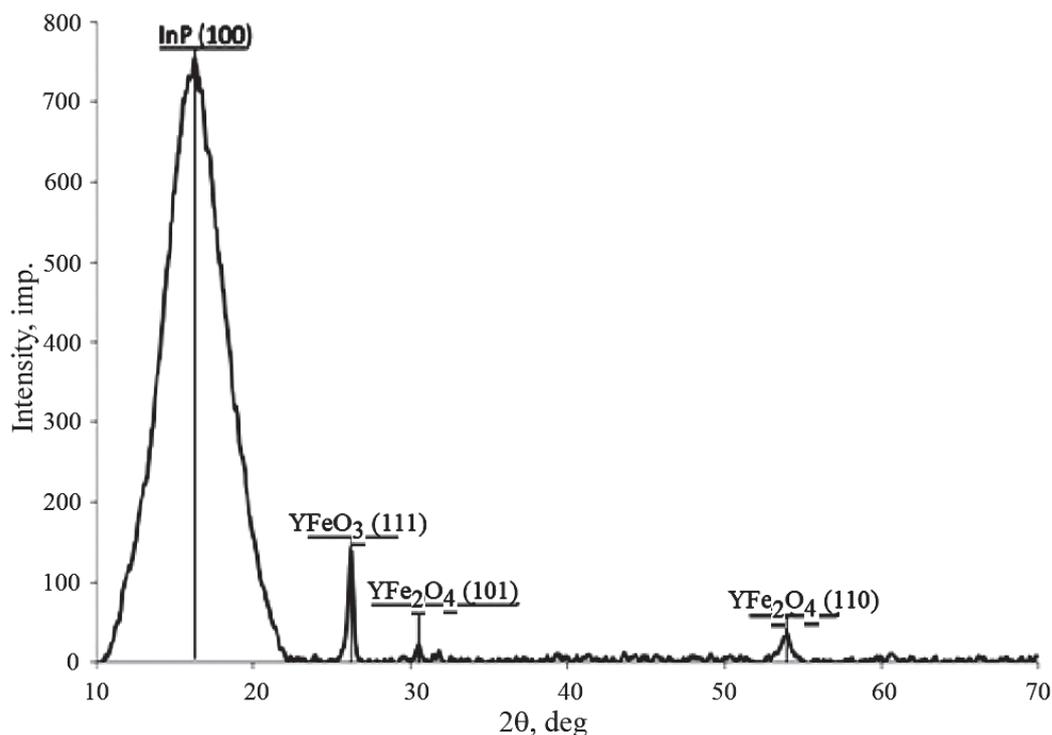


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ № 7 (после ИФО без отжига и оксидирования)

[**Fig. 4.** X-ray diffractogram of sample No. 7 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (after pulsed photon treatment without annealing and oxidation)]

структуры (рис. 5), что стимулирует поиск оптимальных для каждого рассматриваемого случая параметров процесса.

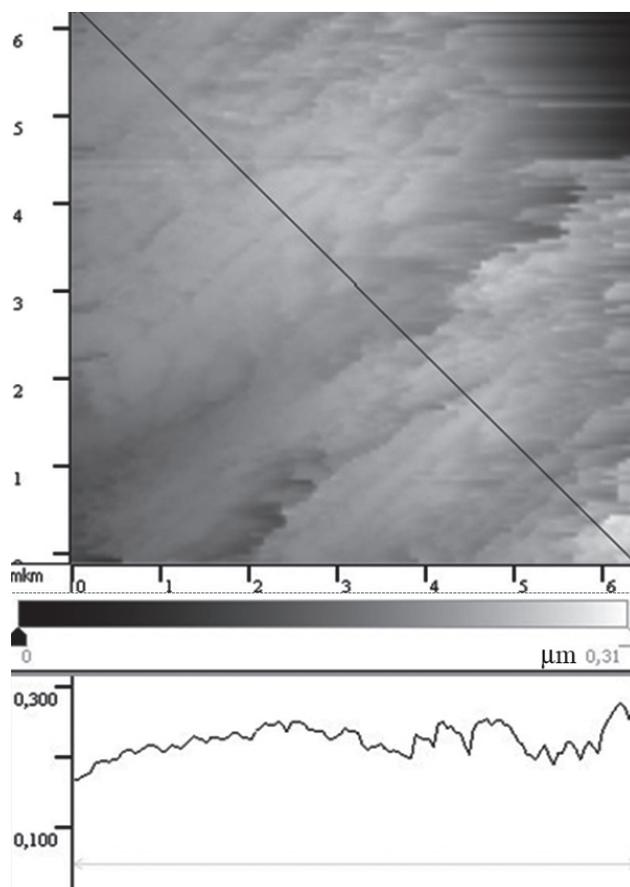
Для установления влияния отжига на характеристики поверхности оксидированных образцов рассмотрим наноплёнки, сформированные методом центрифугирования без предварительного отжига.

На рис. 6а представлено АСМ-изображение поверхности образца №1, средняя шероховатость составила 5.25 нм, а средний размер зерна – 207 нм. Для образца № 2, оксидированного в том же режиме, но подготовленного с предварительным отжигом (рис. 6б), средняя шероховатость – 21.36 нм. Средний размер зерен составил 50 нм.

Таким образом, после предварительного отжига с последующим термооксидированием на поверхности выращенной пленки уменьшает-

Рис. 5. СТМ-изображение и профиль поверхности образца № 7 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ после ИФО (50 Дж/см²)

[**Fig. 5.** STM image and surface profile of sample No. 7 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ after pulsed photon treatment (50 J/cm²)]



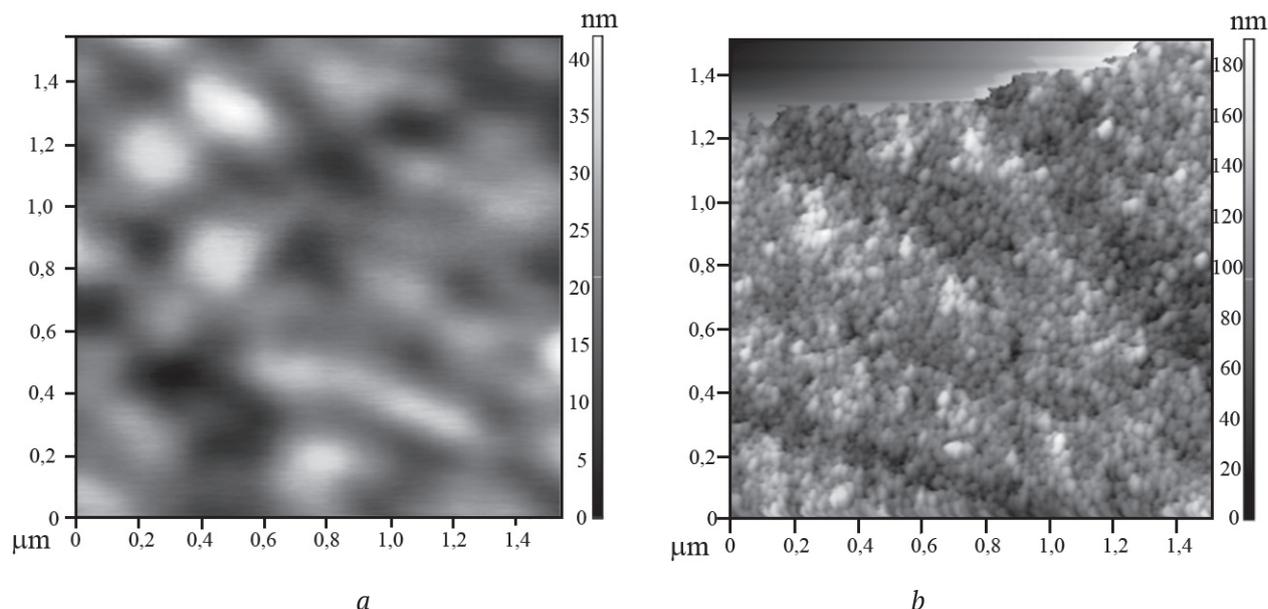


Рис. 6. АСМ-изображения поверхности образцов № 1 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (без отжига) (a) и № 2 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (после отжига) (b), термически окисленных в режиме 450 °С, 60 мин.

Размер области сканирования $1.5 \times 1.5 \mu m^2$

[Fig. 6. AFM images of the surface of samples No. 1 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (without annealing) (a) and No. 2 $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (after annealing) (b), thermally oxidized at 450 °С, 60 min.

The size of the scanning area is $1.5 \times 1.5 \mu m^2$]

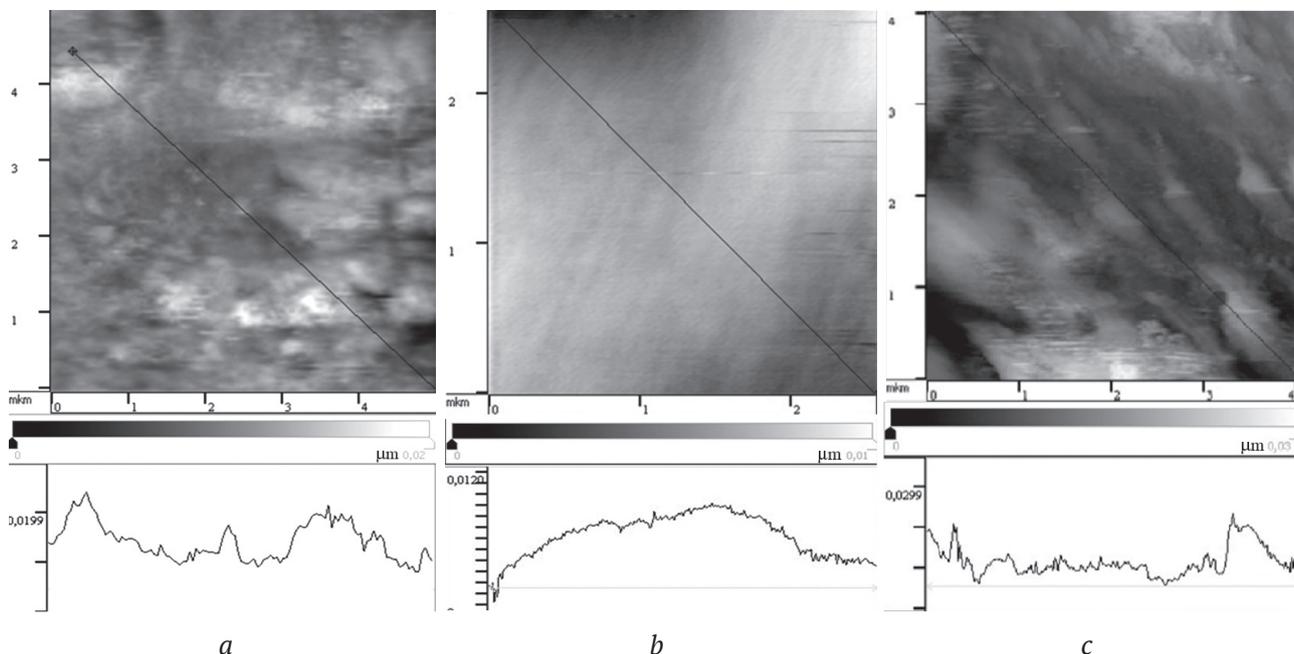


Рис. 7. СТМ-изображения и профиль поверхности образцов $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ (без отжига) после термоокисления в режимах 475 °С, 60 мин (образец № 3, a), 530 °С, 60 мин (образец № 5, b) и 550 °С, 60 мин (образец № 6, c).

[Fig. 7. STM images and surface profile of $(Y_2O_3-Fe_2O_3)/InP$ samples (without annealing) after thermal oxidation at 475 °С, 60 min (sample No. 3, a), 530 °С, 60 min (sample No. 5, b) and 550 °С, 60 min (sample No. 6, c)]

ся размер зерен, но увеличивается средняя шероховатость.

В качестве метода исследования морфологии поверхности образцов № 3, 5, 6 использовали СТМ. Соответствующие результаты приведены на рис. 7а–с.

Из рис. 7 следует, что наилучшей гладкостью поверхности обладает образец № 5, синтезированный при 530 °С.

Совместно анализируя данные АСМ и СТМ, можно сделать вывод, что с ростом температуры оксидирования образцов происходит рост зерен, но в результате оксидирования при 530 °С происходит сглаживание поверхности, предположительно вследствие роста зерен, а также их агломерации и наслаивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом центрифугирования сформированы пленки наноразмерного диапазона толщины (лазерная, спектральная эллипсометрия) системы ($Y_2O_3-Fe_2O_3$) на монокристаллическом InP из нитратного раствора. По данным РФА пленки, выращенные без отжига, однофазны и состоят из YFe_2O_4 , подвергнутые же термическому отжигу в режиме 200 °С, 120 минут, являются двухфазными и содержат YFe_2O_4 , Fe_2O_3 с примесью Fe_3O_4 . Наиболее перспективны для дальнейшего применения пленки, прошедшие импульсную фотонную обработку в режиме 50 J/cm², 0.4 s, и термооксидирование с параметрами процесса 450–550 °С, время 10–60 минут, в которых присутствуют YFe_2O_4 и $YFeO_3$ (РФА). Регулирование соотношения этих фаз в выращенных пленках наноразмерного диапазона толщины на InP открывает возможности целевого управления их характеристиками. Результаты АСМ и СТМ свидетельствуют, что отжиг образцов с нанесенными слоями ферритов с последующим термооксидированием способствует уменьшению размера зерен на поверхности выращенной пленки, но увеличивает среднюю шероховатость поверхности по сравнению с неотожженными образцами. ИФО обуславливает повышенную неровность поверхности гетероструктуры, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации для рассматриваемого процесса параметров этого перспективного и сверхбыстрого метода формирования гетероструктур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354 а.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин А. К., Логгинов А. С., Мешков Г. А., Пятаков А. П. Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники // *Известия РАН. Серия физическая*, 2007, т. 71(11), с. 1604–1605.
2. Фахльман Б. *Химия новых материалов и нанотехнологии*. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011, 464 с.
3. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юркова Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*, 2005(4), с. 539–574.
4. Шабанова Н. А. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.
5. Lima H. R. B. R., Nascimento D. S., Sussuchi E. M., Errico F. D., Souza S. O. Synthesis of MgB_4O_7 and $Li_2B_4O_7$ crystals by proteic sol-gel and Pechini methods // *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2017, v. 81(3), pp. 797–805. DOI: 10.1007/s10971-016-4249-z.
6. Serrao C. R., Sahu J. R., Athinarayanan S., Rao C. N. R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites, $LnFe_2O_4$ // *Journal of Applied Physics*, 2008, v.104(1), p. 16102. DOI: 10.1063/1.2946455
7. Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellaiche L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles // *Physical Review B*, 2014, v. 89(20), p. 205122. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205122
8. Mahalakshmi S., SrinivasaManja K., Nithyanantham S. Electrical properties of nanophase ferrites doped with rare earth ions // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, v. 27(9), pp. 2083–2088. DOI: 10.1007/s10948-014-2551-y
9. Sanchez-Andujar M., Mira J., Rivas J. Enhanced magnetoresistance in the ruddlesden–popper compound $Sr_3Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{6.67}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2003, v. 263(3), pp. 282–288. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01576-7
10. Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity // *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2006, v. 306(1), pp.1–8. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238

11. Patel R., Simon C., Weller M. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types // *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, v. 180, pp. 349–359. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.023
12. Попков В. И., Альмяшева О. В., Шмидт М. П., Гусаров В. В. Механизм образования нанокристаллического ортоферрита иттрия при термообработке соосажденных гидроксидов // *Журнал общей химии*, 2015, т. 85(6), с. 901–907.
13. Попков В. И., Альмяшева О. В., Шмидт М. П., Изотова С. Г., Гусаров В. В. Особенности формирования наночастиц YFeO₃ при термообработке продуктов глицин-нитратного горения // *Журнал неорганической химии*, 2015, т. 60(10), с. 1193–1198.
14. Chithralekha P., Murugeswari C., Ramachandran K., Srinivasan R. The study on ultrasonic velocities of Co_xFe_{3-x}O₄ nanoferrofluid prepared by co-precipitation method // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 558–560. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-558-560
15. Nguyen A. T., Phan Ph. Nh, Mittova I. Ya., Knurorova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized ZnFe₂O₄ material prepared by coprecipitation // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 459–463. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463
16. Ломанова Н. А., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термическое поведение слоистых перовскитоподобных соединений в системе Bi₄Ti₃O₂-BiFeO₃ // *Физика и химия стекла*, 2007, т. 33(6), с. 835–840.
17. Нгуен А. Т., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Стогней О. В., Солдатенко С. А. Получение и магнитные свойства нанокристаллов YFeO₃ // *Неорганические материалы*, 2009, т. 45(11), с. 1392–1397.
18. Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium // *Ternary Alloy Systems*, 2009, v. 11(5), pp. 1–18. DOI: 10.1007/978-3-540-70890-2_23
19. Shiwani Sharma, Saravanan P., Pandey O. P., Vinod V. T. P., Cernic M., Sharma P. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO₃ thin films with different grain size distribution // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, v. 401, pp. 180–187. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.10.035
20. Nikitin M. P., Vetoshko P. M., Nikitin P. I., Bnjsentsov N. A. Highly sensitive room temperature method of non-invasive in vivo detection of magnetic nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, v. 321, pp. 1658–1661. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.108
21. Vetoshko P., Skidanov V., Stempkovskiy A. Magnetization distribution near edge of YIG film core in fluxgate magnetometer // *Sensor Letters*, 2013, v.11(1), 59–61. DOI: 10.1166/sl.2013.2768
22. Бережная М. В., Миттова И. Я., Перов Н. С., Альмяшева О. В., Нгуен А. Т., Миттова В. О., Бессалова В. В., Вирютина Е. Л. Формирование нанопорошков феррита иттрия, допированного цинком, золь-гель методом // *Журнал неорганической химии*, 2018, т. 63(6), с. 706–711. DOI: 10.7868/S0044457X18060077
23. Бережная М. В., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Нгуен А. Т., Миттова И. Я. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического ортоферрита лантана допированного барием // *Журнал общей химии*, 2018, т. 88(4), с. 539–544.
24. Nguyen A. T., Pham Vinh N. T., Nguyen T. Tr L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite YFe_{1-x}Mn_xO₃ nanopowders synthesized by co-precipitation method // *Solid State Sciences*, 2019, v. 96, p. 105922. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011
25. Нгуен А. Т., Бережная М. В., Фам Л. Т., Миттова В. О., Во К. М., Нгуен Т. Ч. Л., До Ч. Х., Миттова И. Я., Вирютина Е. Л. Синтез и магнитные характеристики нанопорошков феррита неодима со структурой перовскита // *Журнал прикладной химии*, 2019, т. 92(4), с. 458–464. DOI: 10.1134/S0044461819040054
26. Milyaeva I. A., Perov N. S., Bessalova V. V., Berezhnaya M. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya. Synthesis and properties of nanoscale films of the Y₂O₃-Fe₂O₃ system on silicon // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, v. 9(3), pp. 417–423. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-417-423
27. Иевлев В. М. Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп // *Успехи химии*, 2013, т. 82(9), с. 815–834.
28. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Database, International Centre for Diffraction Data, 1997.
29. Моница Л. Н. *Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ*, М.: Проспект, 2017, 130 с.
30. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетроннопыленного слоя MnO₂ на кинетику термоокисления InP, состав и морфологию синтезированных пленок // *Неорганические материалы*, 2017, т. 53(1), с. 41–48. DOI: 10.7868/S0002337X17010171

UDC 542.943:546.682'18'22
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1156
 Received 10.09.2019
 Accepted 15.09.2019

FORMATION OF NANOSCALE FILMS OF THE $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ ON THE MONOCRYSTAL InP

© 2019 I. Ya. Mittova¹, B. V. Sladkopevtsev^{1✉}, V. O. Mittova², Nguyen Anh Tien³,
 E. I. Kopeichenko¹, N. V. Khoroshikh², I. A. Varnachkina¹

¹Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

²Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko
 10, Studencheskaya str., 394036 Voronezh, Russian Federation

³Ho Chi Minh City University of Education

Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract

Purpose. $YFeO_3$ is distinguished by a variety of important practical properties (multiferroic, semiconductor, photocatalyst) in the visible region and others. The economic feasibility of the use of materials based on it is due to the highest prevalence of Yttrium among the entire range of rare-earth elements. New properties may appear in films of the nanoscale thickness range; however, their synthesis by simple, economical, and technologically advanced methods is not an easy task. The purpose of this work was the synthesis of films of nanoscale films $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ system on InP monocrystals, the determination of their composition and surface characteristics.

Methods and methodology. Films of the nanoscale thickness range (laser, spectral ellipsometry) of the system $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ on monocrystal InP were formed by centrifugation from a nitrate solution. For their primary treatment, thermal annealing (TA) or pulsed photon processing (PPP) methods were used; for the subsequent thermal oxidation of the formed heterostructures, samples without annealing were used. The phase composition was determined by X-ray diffraction analysis (XRD) and the surface characteristics were determined by atomic force (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM).

Results. The results of the study demonstrated, that films that were grown without annealing are single-phase and consist of YFe_2O_4 . The films that were thermally annealed at 200 °C for 120 min were two-phase films, and contained YFe_2O_4 and Fe_2O_3 with Fe_3O_4 (X-ray diffraction analysis). The most promising films for further use were films subjected to PPP in the regime of 50 J/cm² for 0.4 s and thermal oxidation with the process parameters of 450–550 °C for 10–60 min, in which YFe_2O_4 and $YFeO_3$ were present. The results of AFM and STM indicated that annealing of samples with deposited layers of ferrite with subsequent thermal oxidation promoted the reduction of the grain size on the surface of the grown film, but increases the average surface roughness compared to unannealed samples.

Conclusions. Nanoscale films of the $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$ system on monocrystal InP were synthesized by centrifugation, their compositions that correspond to various types of pretreatment and surface characteristics before and after thermal oxidation were established. We concluded that the most promising films for further use were those that underwent IPP or thermal oxidation and contained YFe_2O_4 and $YFeO_3$. Regulation of the ratio of these phases in the grown films of the nanoscale thickness range on InP opens up the possibility of targeted control of their characteristics.

Keywords: yttrium ferrites, thin films, precipitation and centrifugation, heterostructures, indium phosphide, thermal oxidation, pulsed photon processing.

✉ Sladkopevtsev Boris V., e-mail: dp-kmins@yandex.ru

SOURCE OF FINANCING

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) grant No. 18-03-00354 a.

ACKNOWLEDGMENTS

The research results were partially obtained on the using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

- Zvezdin A. K., Logginov A. S., Meshkov G. A., Pyatakov A. P. Multiferroics: Promising materials for microelectronics, spintronics, and sensor technique. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2007, v. 71(11), pp. 1561–1562. DOI: 10.3103/S1062873807110263
- Fahlman B. *Materials Chemistry*. Springer Netherlands, 2011, 736 p. DOI: 10.1007/978-94-007-0693-4
- Gubin S. P., Koksharov Yu. A., Khomutov G. B., Yurkov G. Yu. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, 2005, v. 74 (6), pp. 489–520. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
- Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and technology of nanodispersed oxides]. M.: IKC Akademkniga Publ., 2007, 309 p. (in Russ.).
- Lima H. R. B. R., Nascimento D. S., Sussuchi E. M., Errico F. D., Souza S. O. Synthesis of MgB₄O₇ and Li₂B₄O₇ crystals by proteic sol-gel and Pechini methods. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2017, v. 81(3), pp. 797–805. DOI: 10.1007/s10971-016-4249-z.
- Serrao C. R., Sahu J. R., Athinarayanan S., Rao C. N. R. Magnetoelectric effect in rare earth ferrites, LnFe₂O₄. *Journal of Applied Physics*, 2008, v. 104(1), p. 16102. DOI: 10.1063/1.2946455
- Xu C., Yang Y., Wang S., Duan W., Gu B., Bellai-che L. Anomalous properties of hexagonal rare-earth ferrites from first principles. *Physical Review B*, 2014, v. 89(20), p. 205122. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.205122
- Mahalakshmi S., SrinivasaManja K., Nithiyantham S. Electrical properties of nanophase ferrites doped with rare earth ions. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2014, v. 27(9), pp. 2083–2088. DOI: 10.1007/s10948-014-2551-y
- Sanchez-Andujar M., Mira J., Rivas J. Enhanced magnetoresistance in the ruddlesden–popper compound Sr₃Fe_{1.5}Co_{0.5}O_{6.67}. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2003, v. 263(3), pp. 282–288. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)01576-7
- Khomskii D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 2006, v. 306(1), pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.238
- Patel R., Simon C., Weller M. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, v. 180, pp. 349–359. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.023
- Popkov V. I., Almjasheva O. V., Schmidt M. P., Gusarov V. V. Formation mechanism of nanocrystalline yttrium orthoferrite under heat treatment of the co-precipitated hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, v. 85(6), pp. 1370–1375. DOI: 10.1134/S0036023615100162
- Popkov V. I., Izotova S. G., Almjasheva O. V., Schmidt M. P., Gusarov V. V. Features of nanosized YFeO₃ formation under heat treatment of glycine-nitrate combustion products. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, v. 60(10), pp. 1193–1198. DOI: 10.1134/S0036023615100162
- Chithralekha P., Murugeswari C., Ramachandran K., Srinivasan R. The study on ultrasonic velocities of Co_xFe_{3-x}O₄ nanoferrofluid prepared by co-precipitation method. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 558–560. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-558-560
- Nguyen A. T., Phan Ph. Nh, Mittova I. Ya., Knurorova M. V., Mittova V. O. The characterization of nanosized ZnFe₂O₄ material prepared by coprecipitation. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, v. 7(3), pp. 459–463. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-3-459-463
- Lomanova N. A., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. Thermal behavior of layered perovskite-like compounds in the Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃ system. *Glass Physics and Chemistry*, 2007, v. 33(6), pp. 608–612. DOI: 10.1134/S1087659607060120
- Nguyen A. T., Almjasheva O. V., Mittova I. Ya., Stognei O. V., Soldatenko S. A. Synthesis and magnetic properties of YFeO₃ nanocrystals. *Inorganic Materials*, 2009, v. 45(11), pp. 1392–1397. DOI: 10.1134/S002016850
- Perrot P. Iron–Oxygen–Yttrium. *Ternary Alloy Systems*, 2009, v. 11(5), pp. 1–18. DOI: 10.1007/978-3-540-70890-2_23
- Shiwani Sharma, Saravanan P., Pandey O. P., Vinod V. T. P., Cernic M., Sharma P. Magnetic behaviour of sol–gel driven BiFeO₃ thin films with different grain size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, v. 401, pp. 180–187. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.10.035

20. Nikitin M. P., Vetoshko P. M., Nikitin P. I., Bnjstentsov N. A. Highly sensitive room temperature method of non-invasive in vivo Detection of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, v. 321. pp. 1658–1661. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.108
21. Vetoshko P., Skidanov V., Stempkovskiy A. Magnetization distribution near edge of YIG film core in fluxgate magnetometer. *Sensor Letters*, 2013, v. 11(1), 59–61. DOI: 10.1166/sl.2013.2768
22. Berezhnaya M. V., Mittova I. Y., Viryutina E. L., Perov N. S., Bessalova V. V., Al'myashева O. V., Nguyen A. T., Mittova V. O. Production of zinc-doped yttrium ferrite nanopowders by the sol-gel method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, v. 63(6), pp. 742–746. DOI: 10.1134/S0036023618060049
23. Berezhnaya M. V., Perov N. S., Almjasheva O. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Druzhinina L. V., Alekhina Yu. A. Synthesis and magnetic properties of barium-doped nanocrystal lanthanum orthoferrite. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, v. 89(3), pp. 480–485. DOI: 10.1134/S1070363219030198
24. Nguyen A. T., Pham Vinh N. T., Nguyen T. Tr. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya., Do Tr. H., Chau H. D. Crystal structure and magnetic properties of perovskite $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanopowders synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*, 2019, v. 96, p. 105922. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.06.011
25. Nguyen A. T., Berezhnaya M. V., Pham T. L., Mittova V. O., Vo Q. M., Nguyen T. Tr. L., Do Tr. H., Mittova I. Ya., Viryutina E. L. Synthesis and magnetic characteristics of neodymium ferrite powders with perovskite structure. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2019, v. 92(4), pp. 498–504. DOI: 10.1070/2220-8054-2018-9-3-417-423
26. Milyaeva I. A., Perov N. S., Bessalova V. V., Berezhnaya M. V., Mittova V. O., Nguyen A. T., Mittova I. Ya. Synthesis and properties of nanoscale films of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system on silicon. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2018, v. 9(3), pp. 417–423. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-417-423
27. Ievlev V. M. Aktivatsiya tverdogaznykh protsessov izlucheniym gazorazryadnykh lamp [Activation of solid-phase processes by radiation of gas-discharge lamps]. *Russian Chemical Reviews*, 2013, v. 82(9), pp. 815–834. DOI: 10.1070/RC2013v082n09ABEH004357
28. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
29. Monina L. N. Rentgenografiya. Kachestvennyy rentgenofazovyy analiz [Roentgenography qualitative X-ray phase analysis], M.: Prospect Publ., 2017, 130 p. (in Russ.).
30. Tretyakov N. N., Mittova I. Y., Sladkopevtsev B. V., Samsonov A. A., Andreenko S. Y. Effect of a magnetron-sputtered MnO_2 layer on the thermal oxidation kinetics of InP and the composition and morphology of the resultant films. *Inorganic Materials*, 2017, v. 53(1), pp. 65–71. DOI: 10.1134/S0020168517010174

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.

Сладкопеев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Миттова Валентина Олеговна – к. б. н., ассистент кафедры биохимии, Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9844-8684.

Mittova Irina Ya. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0001-6919-1683.

Sladkopevtsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-0372-1941.

Mittova Valentina O. – Cand. Sci. (Biological), Assistant of the Department of Biochemistry, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vmittova@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-9844-8684.

Нгуен Ань Тьен – к. х. н., доцент кафедры неорганической химии, Хошиминский государственный педагогический университет, Хошимин, Вьетнам; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD 0000-0002-4396-0349.

Копейченко Евгения Игоревна – аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kopejchenko00@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135.

Хороших Наталия Владимировна – к. м. н., доцент кафедры акушерства и гинекологии № 2, Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nvh.vrn2011@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-8955-1113.

Варначкина Ирина Андреевна – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: varnachkina.i@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-6742-2772.

Nguyen Anh Tien – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD 0000-0002-4396-0349.

Kopeychenko Evgenia I. – postgraduate of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kopejchenko00@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135

Khoroshikh Natalia V. – Cand. Sci. (Med.), Associate Professor of the Department of Obstetrics and Gynecology no. 2, Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, Voronezh, Russian Federation; e-mail: nvh.vrn2011@yandex.ru. ORCID iD 0000-0001-8955-1113.

Varnachkina Irina A. – student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: varnachkina.i@yandex.ru. ORCID iD 0000-0002-8657-2135