



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

### Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $Tm_3Fe_5O_{12}$ , исследование их структуры и свойств в терагерцовом диапазоне

М. Н. Маркелова<sup>✉</sup>, А. А. Хафизов, Ши Сююй, И. Э. Грабой, М. С. Шанин, М. Р. Конникова, А. П. Шкуринов, А. Р. Кауль

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,  
Ленинские горы, д. 1, Москва 119991, Российская Федерация

#### Аннотация

В настоящей работе в целях поиска и разработки новых материалов спинtronики методом химического осаждения из паров металлоганических прекурсоров (MOCVD) получены тонкие пленки феррограната  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на моно-кристаллических подложках  $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$  – GGG и  $Y_3Al_5O_{12}(111)$  - YAG. Пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  были исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и терагерцовой (ТГц) импульсной спектроскопии.

Показан эпитаксиальный характер пленок, осажденных на подложки обоих типов. Обнаружено, что рост гранатной пленки в высокотемпературных вакуумных условиях MOCVD на подложке GGG осложнен испарением оксида галлия, что становится причиной внедрения оксида железа в приповерхностный слой подложки, обогащения примыкающего слоя пленки оксидом туния и образования нестехиометрического граната с антиструктурными дефектами.

Сделан вывод о большей перспективности подложек YAG, поскольку гетероэпитаксия феррогранатов на них не имеет подобных осложнений.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, феррогранаты, MOCVD, структура, антиструктурные дефекты, спектроскопия комбинационного рассеяния, терагерцевая спектроскопия

**Источник финансирования:** Работы по MOCVD получению пленок выполнены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Междисциплинарных научно-образовательных школ Московского университета (Проект № 24-Ш06-13).

**Для цитирования:** Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши С., Грабой И. Э., Шанин М. С., Конникова М. Р., Шкуринов А. П., Кауль А. Р. Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , исследование их структуры и свойств в терагерцовом диапазоне. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

**For citation:** Markelova M. N., Hafizov A. A., Shi X., Graboy I. E., Shanin M. S., Konnikova M. R., Shkurinov A. P., Kaul A. R. Chemical vapor deposition of  $Tm_3Fe_5O_{12}$  epitaxial films, investigation of their structure and properties in the terahertz range. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>

<sup>✉</sup> Маркелова Мария Николаевна, e-mail: maria.markelova@gmail.com

© Маркелова М. Н., Хафизов А. А., Ши С., Грабой И. Э., Шанин М. С., Конникова М. Р., Шкуринов А. П., Кауль А. Р., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Успехи, достигнутые в последнее десятилетие в развитии новых направлений электроники – спинtronики и магноники, базируются на разработке и применении новых материалов, в том числе сочетающих в себе несколько функциональных свойств [1]. Одной из главных тенденций современной инженерии является миниатюризация электронных устройств, поэтому особый интерес вызывают исследования и разработки многофункциональных материалов в форме тонких пленок. Это направление разработок особенно актуально для спинtronики и магноники, использующих в качестве основных материалов ферримагнетики со структурой граната в виде ультратонких (от единиц до десятков нанометров) эпитаксиальных пленок [1]. Для получения таких тонких пленок не может быть использован метод жидкофазной эпитаксии, долгое время являвшийся наиболее популярным методом синтеза гранатов (толщины получаемых пленок при этом составляют единицы микрометров [2,3]), поэтому требуются новые технологические подходы к получению тонких пленок феррагранатов. Одним из перспективных методов синтеза является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоганических прекурсоров, ставший основным при синтезе эпитаксиальных гетероструктур полупроводников [4]. С использованием в качестве летучих веществ бета-дикетонатов и алкоголятов этот метод (MOCVD – metal organic chemical vapor deposition), может быть вполне успешно использован также применительно к эпитаксии функциональных материалов на основе простых и сложных оксидов [5].

Структурный класс гранатов относят к пространственной группе  $Ia\bar{3}d$ . Кубическая объёмно-центрированная элементарная ячейка граната содержит 8 одинаковых октантов, отвечающих формулльному составу  $[RE]_3[Fe]_2(Fe)_3O_{12}$ , где фигурные скобки {} обозначают додекаэдрические позиции редкоземельного элемента (RE), а скобки [-] и (-), соответствуют октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, занимаемым ионами  $Fe^{3+}$ . Таким образом, особенностями гранатов на основе ферритов являются: многоподрешеточная магнитная структура, широкие возможности варьирования элементного состава и, как следствие, разнообразие их магнитных свойств [6].

Феррагранаты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают высоким сопротивлением и, соответственно, высокой прозрачностью в ви-

димом и ближнем ИК-диапазонах, что дает им преимущество перед металлическими ферромагнетиками (Fe, Ni и др.), поскольку позволяет применять методику накачка-зондирование при изучении сверхбыстрой динамики намагниченности [1,7]. Спиновая накачка является также способом возбуждения магнонов в магнитных системах. Недавно протекание спиновых волн в гетероструктуре лютециевый феррит-гранат/тяжелый металл ( $Lu_3Fe_5O_{12}/Pt$ ) продемонстрировано в работе [8]. Результаты подобных исследований, наряду с большим фундаментальным интересом, открывают перспективы создания сверхбыстродействующих устройств записи и обработки информации с использованием тонких пленок ферримагнетиков [9].

Спин-флип переходы некоторых редкоземельных феррагранатов осуществляются в диапазоне частот от 0,1 ТГц до 10 ТГц. Поэтому излучение терагерцового диапазона потенциально может воздействовать на спиновое состояние таких систем и с его помощью можно получить важные результаты при исследовании магнитной динамики под действием лазерного излучения [10], однако исследования в этом направлении находятся в начальной фазе своего развития. Большой интерес представляют систематические исследования спектральных свойств пленок феррагранатов в ТГц-диапазоне и их изменение по ряду РЗЭ.

Таким образом, целью данного исследования были MOCVD-синтез тонких пленок ферраграната  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , сравнительный анализ результатов эпитаксии на изоморфных подложках  $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$  и  $Y_3Al_5O_{12}(111)$ , исследование структуры полученных пленок методами рентгеноиской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также изучение их спектральных характеристик методом импульсной ТГц-спектроскопии с временным разрешением.

## 2. Экспериментальная часть

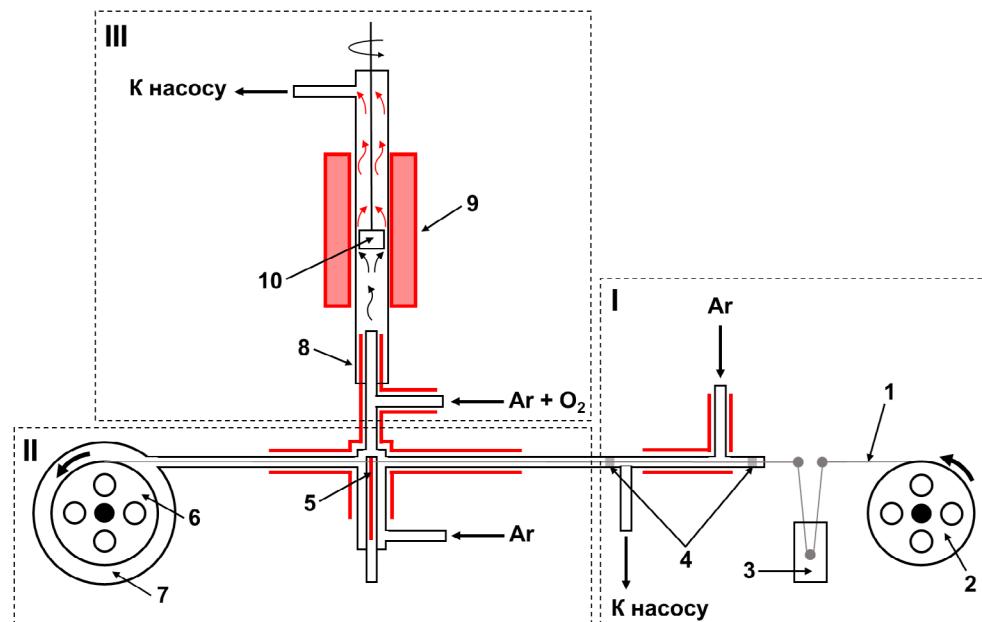
Тонкие пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  синтезированы на монокристаллических подложках  $Ga_3Ga_5O_{12}$  (GGG) и  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) с ориентацией (111) методом химического осаждения из паров металлоганических соединений (MOCVD). В качестве летучих соединений (прекурсоров) использованы дипивалоилметанаты  $Tm(thd)_3$  и  $Fe(thd)_3$  ( $thd = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионат -анион). В нашей предыдущей работе подробно рассмотрен новый принцип дозировки пара прекурсоров в реактор, обеспечивающий плавное, хоро-

шо управляемое и воспроизведимое «питание» растущей пленки [11]. Схема модернизированной установки, использующей этот принцип и примененной в настоящей работе, показана на рис. 1. Работа системы основана на прохождении хлопчатобумажной нити, пропитанной органическим раствором прекурсора, через две раздельные вакуумные зоны – низкотемпературную зону испарения растворителя и зону более высокой температуры, где происходит сублимация прекурсоров. Пары растворителя (использован толуол) при этом конденсируются в азотной ловушке, а пары прекурсоров переносятся потоком газа-носителя ( $Ar$ ) в вертикальный горячеченочный реактор, где происходит их окислительный термолиз с образованием оксидной пленки на нагретой подложке. Подложкодержатель с закрепленной на ней подложкой вращается вокруг вертикальной оси с целью повышения латеральной однородности пленок по толщине. Вакуум в системе создается форвакуумным насосом, снабженным клапаном для регулировки общего давления в зоне осаждения пленок. Температура горячих линий, по которым поступают пары прекурсоров, и температура подложкодержателя составляли 190 и 910 °C соответственно; общее давление – 10 мбар, парциальное давление кислорода – 1 мбар, скорость роста пленки –

3 нм/мин. После осаждения пленки установку заполняли кислородом до атмосферного давления и проводили окислительный отжиг при температуре напыления в течение 20 минут, после чего охлаждали установку. Толщина пленок составила 900 нм.

Соотношение Fe/Tm в полученных пленках определяли по данным рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 50 SEM с PCMA-анализатором e2v Sirius SD IXRF. Фазовый состав и ориентацию полученных пленок определяли из данных рентгеновского  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования при помощи дифрактометра Rigaku SmartLab ( $CuK\alpha$ , вторичный графитовый монохроматор излучения). Съемку в режиме  $\theta$ - $2\theta$ -сканирования проводили в интервале углов 5–80° с шагом 0.02°, время накопления сигнала – 1 с. Фазовый анализ проводился с использованием базы данных ICDD PDF. Для определения ориентации пленок в плоскости подложки и подтверждения эпитаксиального роста проводили рентгеновское ф-сканирование.

КР спектры на длинах волн 532 и 785 нм получены с помощью спектрометра HORIBA Scientific Raman spectrometer and microscope. Диапазон измерений составлял от 80 до 2000  $\text{cm}^{-1}$ . КР спектроскопия проведена с 100x-кратным объекти-



**Рис. 1.** Схема MOCVD-установки с нитепротяжным питателем. I – Блок подачи нити и испарения растворителя: 1 – хлопковая нить, 2 – подающая катушка, 3 – емкость для раствора прекурсоров, 4 – фильтры. II – Блок испарения прекурсоров: 5 – испаритель прекурсоров, 6 – приемная катушка, 7 – вакуумный кожух приемной катушки. III – Блок осаждения пленки: 8 – кварцевый реактор, 9 – печь реактора, 10 – врачающийся подложкодержатель. Красным обозначены нагреваемые линии

вом при интенсивности падающего излучения 140 Вт/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 532$  нм и  $3.6 \times 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 785$  нм. Выполнено по три независимых измерения, каждое из которых усреднялось по 30 сканам с временем накопления 0.5 с в каждой точке. Фоновая составляющая спектра вычиталась при помощи аппроксимации функцией Voight полученных спектров комбинационного рассеяния.

Терагерцевая спектроскопия в геометрии как на пропускание, так и на отражение проводилась с использованием коммерческого ТГц-спектрометра TeraSmart фирмы Menlo Systems GmbH, Германия. ТГц-импульсы с линейной р-поляризацией генерируются в фотопроводящей антенне с волоконным вводом (Fe:InGaAs/INASASAS) и измеряются двумя фотопроводящими детекторами (LT InGaAs/InAlAs), которые одновременно измеряют проходящий и отраженный ТГц-лучи. Динамический диапазон спектрометра составляет 95 дБ, спектральный диапазон 0.2–3.6 ТГц и окно сканирования 110 пс, что обеспечивает частотное разрешение 7.3 ГГц. Спектральный диапазон для измерений ограничен в низкочастотной области апертурой образца (4 мм), а в высокочастотной области (выше 3.6 ТГц) – собственными линиями поглощения детекторов. ТГц-излучение фокусировалось на образце двумя параболическими зеркалами, и размер ТГц-пучка на образце составлял около 500 мкм на уровне 1/e<sup>2</sup>. В данном исследовании угол падения составлял 35°. Чтобы уменьшить эффект поглощения водяного пара, эксперименты проводились с использованием системы сухого воздуха, которая обеспечивала относительную влажность воздуха в камере на уровне 20 %. Кроме того, для уменьшения систематической ошибки для каждого образца были проведены 3 независимых измерения по 1000 импульсов каждое, результаты которых были усреднены.

Методика получения коэффициента поглощения и показателя преломления для конфигурации пропускания приведена в работах [12,13]. Определение зависимости амплитуды прошедшего поля от частоты ( $\omega$ ) возможно с помощью преобразования Фурье (FFT) временного профиля ТГц импульса  $E(t)$ :

$$E_{\text{sample}}(\omega) = FFT(E(t)). \quad (1)$$

Коэффициент пропускания  $T_w(\omega)$  образца рассчитывается как отношение амплитуды поля, прошедшей через образец, к амплитуде поля без образца (воздух):

$$T_w(\omega) = \frac{E_{\text{подложки}}(\omega)}{E_{\text{воздуха}}(\omega)}. \quad (2)$$

Отсюда показатель поглощения образца вычисляется, как:

$$\alpha(\omega) = \frac{-\ln(T_w(\omega)) + \ln(1 - R^2)}{d}, \quad (3)$$

$$n(\omega) = n_{\text{авер}} + \arg(T_w(\omega)) \frac{c}{\omega d}, \quad (4)$$

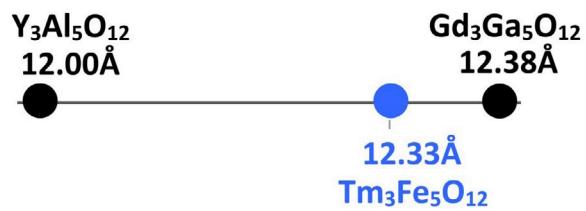
где  $d$  – толщина образца,  $R = \frac{n_{\text{авер}} - 1}{n_{\text{авер}} + 1}$  – коэффициент отражения,  $n_{\text{авер}} = 1 + \Delta t \cdot \frac{c}{d}$  – усредненный показатель преломления,  $\Delta t$  – задержка импульса при прохождении через образец,  $c$  – скорость света.

### 3. Результаты и их обсуждение

Для осаждения пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  были выбраны две подложки со структурой граната – GGG(111) и YAG(111) с сильно различающимися параметрами элементарной ячейки (ЭЯ) (рис. 2), что приводит к различным значениям рассогласования параметров ЭЯ ( $\epsilon$ ) на границе раздела пленка/подложка. Значения  $\epsilon$ , рассчитанные по формуле:

$$\epsilon = \frac{a_{\text{подложка}} - a_{\text{пленка}}}{a_{\text{подложка}}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

составляют 0.4 % и –2.8 % для пленок на GGG(111) и YAG(111) соответственно. Как видно из рассчитанных значений, при эпитаксии на YAG подложка сжимает пленку в плоскости контакта, а в случае GGG, наоборот, подложка растягивает пленку. Таким образом, при росте пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на этих подложках следовало ожидать

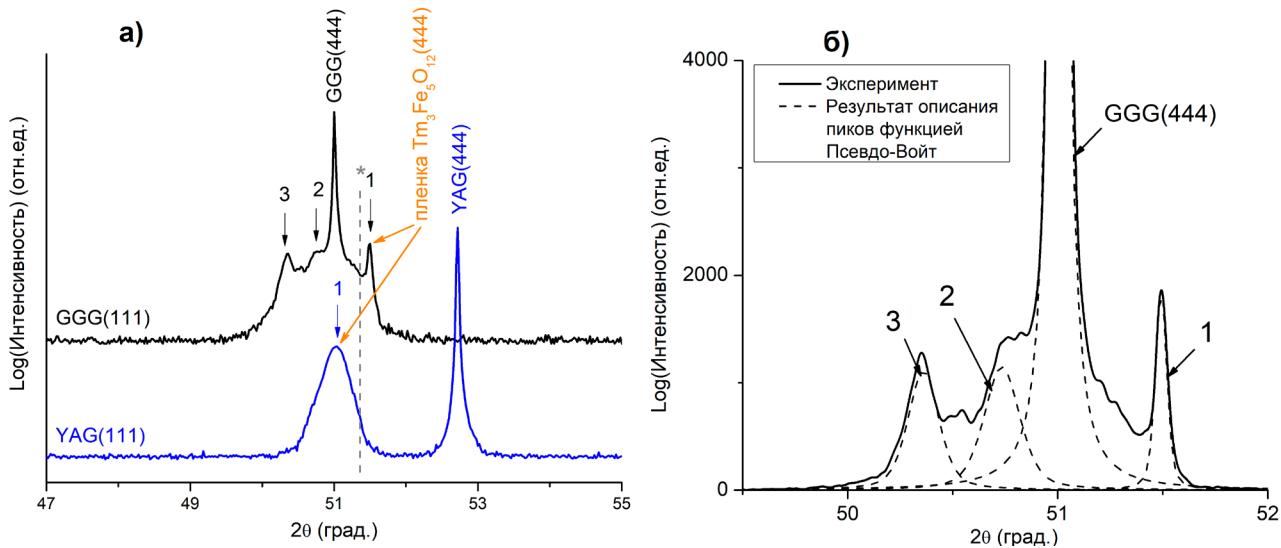


**Рис. 2.** Схематическая иллюстрация различия параметров элементарных ячеек гранатовых подложек  $Gd_3Ga_5O_{12}(111)$  и  $Y_3Al_5O_{12}(111)$  и пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$

значительных упругих напряжений в пленках, которые обычно приводят к изменению многих физических свойств, в частности, магнитных.

На рис. 3а показаны  $\theta/2\theta$ -дифрактограммы пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , полученных при одновременном осаждении на подложки GGG(111) и YAG(111). Видно, что в обеих дифрактограммах, кроме пиков подложек присутствуют пики от пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$ (444), однако на подложке GGG(111) присутствуют также дополнительные пики, обозначенные 2 и 3 (рис. 3а, б). Этот результат тождествен по своей природе тому, который наблюдался нами недавно при исследовании структуры пленок феррограната лютеция  $Lu_3Fe_5O_{12}$  на подложках GGG [14]. В условиях MOCVD синтеза ( $T_{осаждения} = 890\text{--}950^\circ\text{C}$  и низкое парциальное давление кислорода  $\sim 1$  мбар) наблюдается поверхностная химическая неустойчивость подложки  $Gd_3Ga_5O_{12}$  по причине летучести оксида галлия  $Ga_2O$ . Это приводит к образованию в подложке приповерхностного слоя  $Gd_3(Fe_xGa_{5-x})O_{12}$ , возникающего в результате заполнения вакансий, образующихся при частичной потере галлия, ионами  $Fe^{3+}$ . Очевидно, что вакансии  $V_{Ga}'''$ , заселяемые ионами железа, образуются в первую очередь в октаэдрических позициях. Об образовании эпитаксиального слоя  $Gd_3(Fe_xGa_{5-x})O_{12}$  говорит дифракционный пик 2 на рис. 3. Рассчитанный параметр элементарной ячейки для слоя  $Gd_3(Fe_xGa_{5-x})O_{12}$  составил 12.46 Å, что близко к параметру элементарной ячейки для  $Gd_3Fe_5O_{12} = 12.50$  Å.

Дифракционный пик 3 (рис. 3а, б) мы интерпретируем, как относящийся к промежуточному  $Tm$ -избыточному слою граната состава  $Tm_3(Tm_xFe_{5-x})O_{12}$ , подобного  $Lu_3(Lu_xFe_{5-x})O_{12}$ , наблюдавшемуся в [14] и образовавшемуся в результате частичного заселения октаэдрических позиций граната ионами  $Lu^{3+}$  и уменьшением их заселенности ионами  $Fe^{3+}$ . Поскольку ионный радиус  $Tm^{3+}$  (координационное число = 6) больше такового для  $Fe^{3+}$  (0.88 Å и 0.65 Å соответственно [15]), то такое замещение приводит к сильному увеличению параметра элементарной ячейки составов  $Tm_3(Tm_xFe_{5-x})O_{12}$  по мере увеличения значения  $x$ , что проявляется в смещении рентгеновского отражения граната (444) в область меньших углов. На возможность расположения ионов РЗЭ не только в додекаэдрических, но также и в октаэдрических позициях указывал еще Геллер в своем классическом труде 1967 года по кристаллографии гранатов [6]. Обращает на себя также внимание теоретическая работа [16], в которой подробно рассмотрены эти возможности и предложен алгоритм расчета степени заселения ионами РЗЭ кислородных октаэдров в монокристаллах гранатов, а также работа [17], в которой образование таких антиструктурных дефектов в ряде гранатов, исследованное методом EXAFS, рассматривается как причина понижения кубической симметрии гранатов. В то же время систематических и убедительных экспериментальных доказательств такого перераспределения ионов РЗЭ по позици-



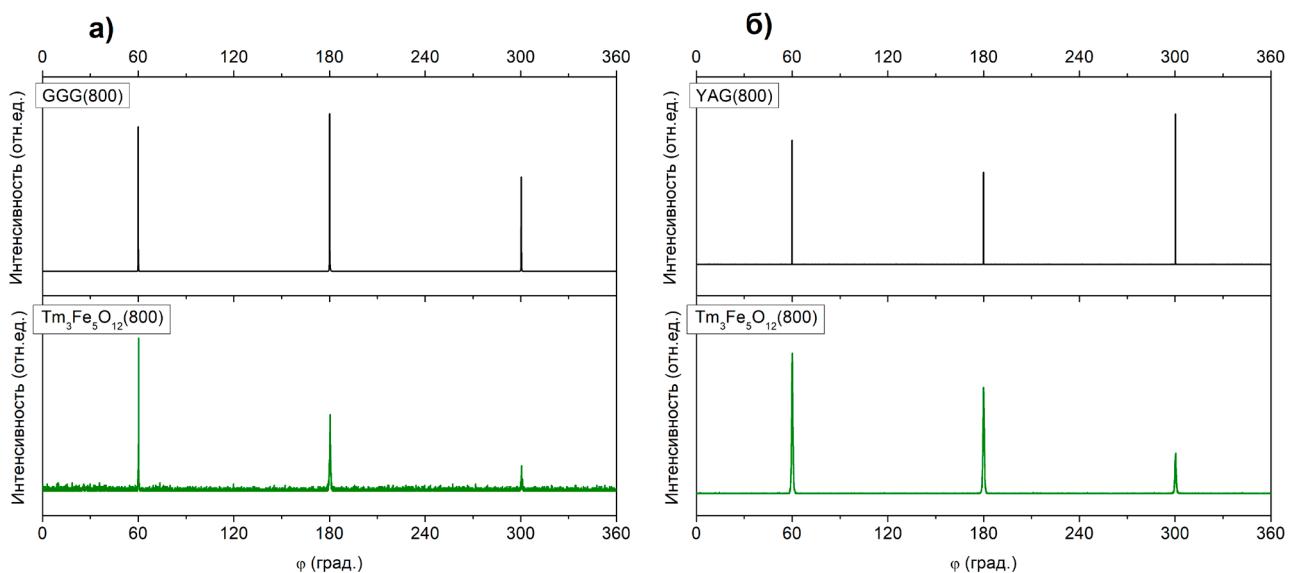
**Рис. 3.** Рентгенограммы пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , осажденных на подложках GGG(111) и YAG(111). Положение пика  $Tm_3Fe_5O_{12}$ (444) в рентгенограмме порошка указано пунктирной линией. (б) Увеличенный фрагмент дифрактограммы пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , осажденной на GGG(111), с описанием функцией псевдо-Войта пиков пленки (пики 1 – 3) и пика подложки

ям, также как надежно установленных сведений об области нестехиометрии гранатов в системах «оксид РЗЭ –  $A_2O_3$  ( $A = Al, Ga, Fe$ )» в литературе обнаружить не удается. Кроме того, заметим, что возможности образования антиструктурных дефектов  $[RE_{Fe}]^{3+}$  в гетероэпитаксиальных пленках и автономных фазах (порошках, моно-кристаллах) того же состава, могут существенно различаться, т. к. пленки в непосредственной близости от границы раздела с подложкой всегда в той или иной степени напряжены (растянуты или сжаты в плоскости подложки), что может в зависимости от знака деформации способствовать или противодействовать образованию пленок, обогащенных РЗЭ, с увеличенным параметром в плоскости границы раздела. При росте  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на GGG положительное значение величины  $\epsilon$ , означающей растяжение пленки вдоль плоскости подложки, может приводить к росту пленки с увеличенным параметром, т. е. способствовать образованию антиструктурных дефектов  $[RE_{Fe}]^{3+}$  и образованию слоя Tm – обогащенного граната.

Исходя из установленной последовательности роста промежуточных слоев, можно предполагать общую причину и диффузионный механизм их возникновения: удаление галлия из приповерхностного слоя подложки вызывает встречный диффузионный поток ионов железа в подложку из примыкающего тонкого слоя стехиометрического граната  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , что приводит к обогащению последнего редкоземель-

ным компонентом. Отметим, что оба промежуточных слоя имеют структуру граната и поэтому не нарушают эпитаксиального характера и ориентации нанесенного слоя, рассматриваемого на полной толщине. Эпитаксиальный характер пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложках GGG(111) и YAG(111) подтвержден методом рентгеновского ф-сканирования (рис. 4а, б): т. к. положение на ф-сканах отражений (800) пленки и подложки совпадают, то можно сделать вывод, что при росте пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}/GGG(111)$  и  $Tm_3Fe_5O_{12}/YAG(111)$  гетероэпитаксия происходит по типу «куб на куб».

Гранату «правильной стехиометрии» 3:5 на дифрактограмме образца  $Tm_3Fe_5O_{12}/GGG$  соответствует пик под номером 1 (рис. 3а, б). Он отвечает отражению от плоскости (444), а его положение отвечает ожидаемому на основе дифрактограммы порошка (положение пика  $Tm_3Fe_5O_{12}(444)$  для порошка указано штриховой линией) с учетом описанного выше характера эпитаксиальных деформаций: растяжение вдоль плоскости подложки и вызванное им сокращение межплоскостных расстояний в направлении перпендикулярном подложке. Тот факт, что отклонение рефлекса (444) от линии для порошка сравнительно невелико, говорит о небольшой величине деформации пленки при гетероэпитаксии на подложке с сильно отличающимся параметром элементарной ячейки. В соответствии с теоретическими представлениями о гетероэпитаксии [18] частичное устранение упру-



**Рис. 4.** Результаты рентгеновского ф-сканирования пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложках GGG(111) (а) и YAG(111) (б)

гих напряжений, возникающих вследствие параметрического различия пленки и подложки, происходит в данном случае за счет возникновения в пленке дислокаций несоответствия (ДН). Естественно предполагать, что в данном случае ДН образуются на границе  $Tm_3$ -избыточного слоя  $Tm_3(Tm_xFe_{5-x})O_{12}$  и стехиометрического слоя  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , наиболее сильно различающихся по параметру ЭЯ.

Результатом осаждения пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложку YAG(111), имеющую параметр ЭЯ меньший, чем у пленки, и большее параметрическое рассогласование, явилось получение сильно напряженной пленки, о чем говорит большое отклонение рефлекса (444) от его положения для порошкового образца (рис. 3а). В данном случае напряжение носит характер сжатия вдоль подложки, что в соответствии с упругим характером деформации приводит к растяжению пленки вдоль нормали к подложке (об этом говорит сдвиг пика пленки в сторону меньших углов относительно пика для порошка). Сильные упругие напряжения в пленке проявляются не только в большом сдвиге рефлекса (444), но и в его значительном уширении: ширина на полувысоте (FWHM) составляет  $0.31^\circ$ . Представляет интерес величина упругих напряжений  $\sigma$ , которая рассчитана нами из относительного изменения параметра ЭЯ пленки  $\varepsilon$  по сравнению с монокристаллом  $Tm_3Fe_5O_{12}$  по соотношениям:

$$\varepsilon = \frac{a_{\text{пленки}} - a_{Tm_3Fe_5O_{12}}}{a_{Tm_3Fe_5O_{12}}}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{E}{1-v} \varepsilon, \quad (7)$$

где  $a_{\text{пленки}} = 12.391 \text{ \AA}$  (определенный из данных РФА параметр ЭЯ для пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$ ) и  $a_{Tm_3Fe_5O_{12}} = 12.327 \text{ \AA}$  (параметр ЭЯ для монокристалла  $Tm_3Fe_5O_{12}$ ),  $E$  – модуль Юнга,  $v$  – коэффициент Пуассона. Поскольку упругие постоянные для  $Tm_3Fe_5O_{12}$  в литературе найти не удалось, то для расчета использованы значения  $E = 187 \text{ ГПа}$  и  $v = 0.29$  для иттрий-железного граната  $Y_3Fe_5O_{12}$  [19]. Определенная таким образом величина сжимающих напряжений составляет  $1.4 \text{ ГПа}$ . Очевидно, что несмотря на большое значение, эта величина характеризует лишь напряжение, оставшееся после того, как часть его была устранена появлением ДН на границе раздела пленка/подложка. Полная величина теоретически возможного упругого напряжения, возникающего в отсутствии дислокационного механизма ре-

лаксации, оценена по формуле:

$$\sigma = \frac{E}{1-v} \cdot \frac{a_{Tm_3Fe_5O_{12}} - a_{\text{YAG}}}{a_{\text{YAG}}} \quad (8)$$

и составила  $\sim 7 \text{ ГПа}$  ( $a_{\text{YAG}} = 12.010 \text{ \AA}$ ). Таким образом становится понятным, что упругие напряжения на границе раздела  $Tm_3Fe_5O_{12}$  с подложкой YAG на  $\approx 80 \%$  устраняются дислокациями несоответствия.

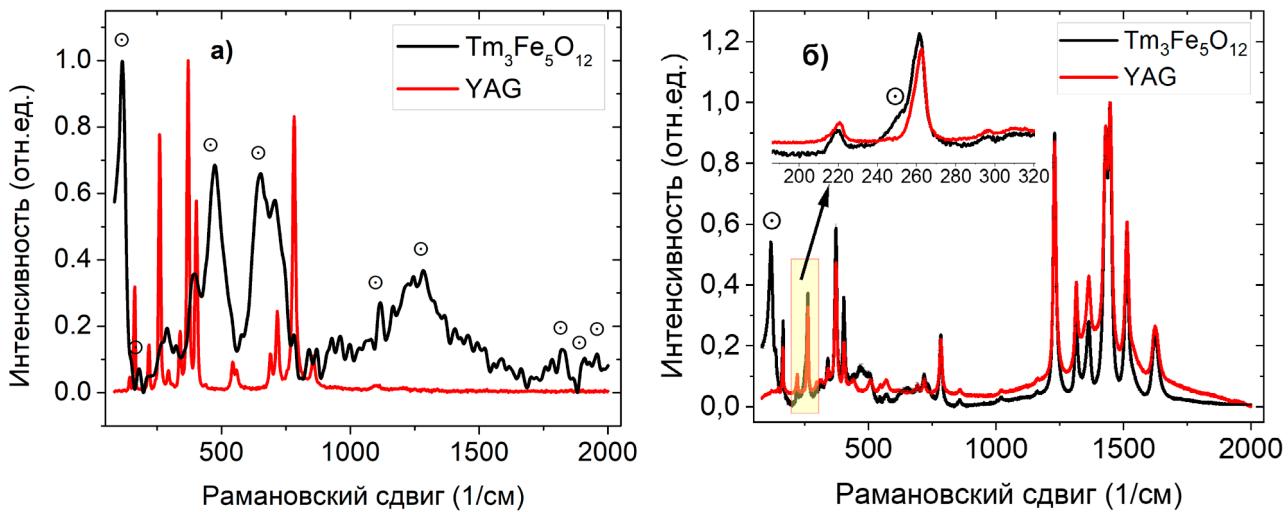
Подводя итог обсуждению результатов рентгеновской дифракции, необходимо констатировать деградацию подложек на основе  $Gd_3Ga_5O_{12}$  в ходе газофазного осаждения, что приводит к образованию дополнительных фаз в составе пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  и к невозможности использования подложек GGG(111) для получения феррогранатных пленок для прикладных исследований, в том числе для исследований их поведения в терагерцовой области. В этом отношении подложки YAG, вполне устойчивые в высокотемпературных условиях нанесения пленок вакуумными методами, несмотря на большее параметрическое несоответствие показывают существенное преимущество.

Исследования комбинационного рассеяния синтезированной пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}/\text{YAG}(111)$  и подложки YAG проведены при длинах волн  $\lambda = 532 \text{ нм}$  (рис. 5а) и  $\lambda = 785 \text{ нм}$  (рис. 5б). Феррагранаты принадлежат к пространственной группе  $Ia\bar{3}d$  и согласно [20] имеют следующий набор колебательных мод:

$$\Gamma = 3A_{1g} + 6E_g + 9T_{2g} + 9T_u \quad (1)$$

YAG принадлежит к той же пространственной группе, и, как показали исследования структуры YAG [21], ионы иттрия имеют 24 с-связи с дodeкаэдрической координацией, а ионы алюминия – 16 а-связей с октаэдрической координацией и 24 d-связи с тетраэдрической координацией кислорода. Эти 160 атомов (металлов и кислорода) в расчете на элементарную ячейку создают 18 фононных ветвей (17 оптических и 1 акустическую  $T_{1u}$ ). Следует отметить, что для пространственной группы  $Ia\bar{3}d$  в общем возможно наличие 18 КР-активных колебаний  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $T_{2g}$ , и 9 ИК-активных колебаний  $T_{1u}$  [22].

В нашем КР-исследовании показано, что лучшее разрешение колебательных мод пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на фоне монокристаллической подложки YAG наблюдается при  $\lambda = 532 \text{ нм}$  (рис. 5а): в спектре разрешаются моды на  $117$  ( $T_{2g}$ ),  $182$ ,  $469$ ,  $650$ ,  $1114$ ,  $1284$ ,  $1817$ ,  $1910$  и  $1960 \text{ см}^{-1}$ . При менее энергетическом облучении с большей дли-

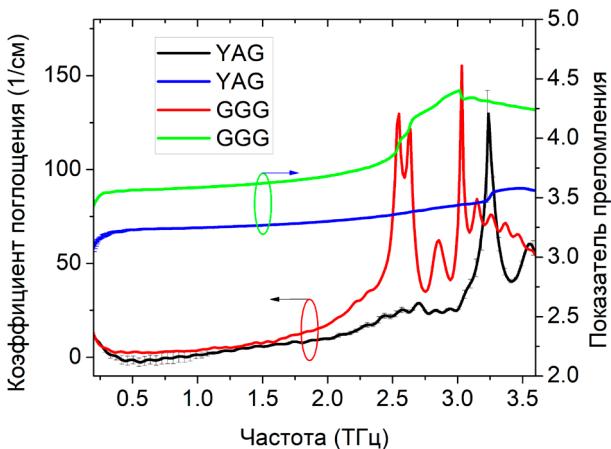


**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложке YAG(111) на длинах волн 532 нм (а) и 785 нм (б). ⊙ – колебательные моды, относящиеся к пленке  $Tm_3Fe_5O_{12}$

ной волны  $\lambda = 785$  нм наблюдаются слабые различия между спектром подложки YAG и спектром пленки (рис. 5б): разрешаются лишь 2 колебательные моды на 116 ( $T_{2g}$ ) и 251 см<sup>-1</sup> ( $E_{2g}$ ). Это связано с тем, что при уменьшении длины волны, начиная с 800 нм, поглощение редкоземельных феррогранатов значительно увеличивается. Это, в свою очередь, связано с интенсивными межзонными переходами и переходами с переносом заряда от  $O^{2-}$  к  $Fe^{3+}$  или к иону редкоземельного элемента  $RE^{3+}$  [23]. Полученные нами значения волновых чисел 116 и 251 см<sup>-1</sup> согласуются с данными для пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$  толщиной 20–300 нм на подложке замещенного галлий-гадолиниевого граната ( $Gd_{2.6}Ca_{0.4}Ga_{4.1}Mg_{0.25}Zr_{0.65}O_{12}$ ) с ориентацией (111), в спектрах КР которых наблюдали 2 моды – 130 и 250 см<sup>-1</sup> при проведении съемки до 300 см<sup>-1</sup> [24].

В [22] сообщается, что спектры КР имеют относительно низкое отношение сигнал/шум на частотах ниже нескольких терагерц (150 см<sup>-1</sup>). В связи с этим, в качестве еще одного метода колебательной спектроскопии нами проведена ТГц-импульсная спектроскопия, которая позволяет восстанавливать диэлектрические характеристики различных материалов в диапазоне частот от 0.1 до 10 ТГц. В данной работе исследованы диэлектрические характеристики подложек GGG и YAG (с толщинами 513 мкм и 502 мкм соответственно) на основе измерений пропускания ТГц излучения (рис. 6). Эти измерения также свидетельствуют о большей перспективности подложки YAG(111) по сравнению с GGG(111), поскольку в характеризующем ее спектре не наблюда-

ется значительного поглощения в более широком диапазоне частот – от 0.25 до 3.0 ТГц, в то время, как подложки GGG имеют линию поглощения на частоте 2.5 ТГц, что уменьшает спектральный диапазон для анализа пленок до 0.2–2.2 ТГц. Таким образом, несмотря на напряженный характер пленок  $Tm_3Fe_5O_{12}$ , полученных на подложке YAG(111), такие пленки представляются более перспективными для дальнейших тера-герцовых исследований. Обнаружена мода резонансного поглощения для подложки YAG(111) на частоте 3.25 ТГц (108 см<sup>-1</sup>). Наблюдаемая мода резонансного поглощения может быть объяснена двухфоновым разностным процессом, в результате которого акустический фонон переходит на оптическую ветвь [22].



**Рис. 6.** Спектры коэффициента поглощения и показателя преломления подложек GGG(111) и YAG(111) в диапазоне частот от 0.2 до 3.6 ТГц

Ввиду малости толщины пленки по сравнению с длиной волны ТГц излучения, мы одновременно измеряем отраженное и прошедшее через пленку  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложке YAG ТГц поля. Этот подход повышает точность восстановления ТГц-характеристик тонких пленок [25, 26]. На рис. 7а приведены спектры коэффициента пропускания/отражения подложки YAG(111) и пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на этой подложке. В результате восстановления ТГц характеристик [26] получены спектры коэффициента поглощения и показателя преломления пленки тулиевого феррограната на подложке YAG (см. рис. 7б). Коэффициент поглощения имеет тенденцию к медленному росту в области высоких частот. Показатель преломления пленки имеет большую дисперсию. На фиксированной частоте 2 ТГц коэффициент поглощения пленки имеет значение  $13 \text{ см}^{-1}$ , а показатель преломления 2.8, что характерно для материалов с низкой проводимостью.

#### 4. Заключение

Тонкие пленки феррограната  $Tm_3Fe_5O_{12}$  получены на монокристаллических подложках GGG(111) и YAG(111) методом MOCVD. Установлено, что вследствие летучести оксида галлия (I) в условиях осаждения ( $910^\circ\text{C}$  и  $P_{O_2} = 1 \text{ мбар}$ ) происходит внедрение оксида железа в приповерхностный слой подложки и обогащение примыкающего слоя пленки оксидом тулия, что приводит к образованию нестехиометрического граната  $Tm_x(Tm_{3-x}Fe_5O_{12})O_{12}$  с антиструктурными дефектами [ $Tm_{Fe}^{3+}$ ]. Таким образом, эпитаксиальная пленка стехиометрического граната  $Tm_3Fe_5O_{12}$  растет на подложке GGG с двумя промежуточ-

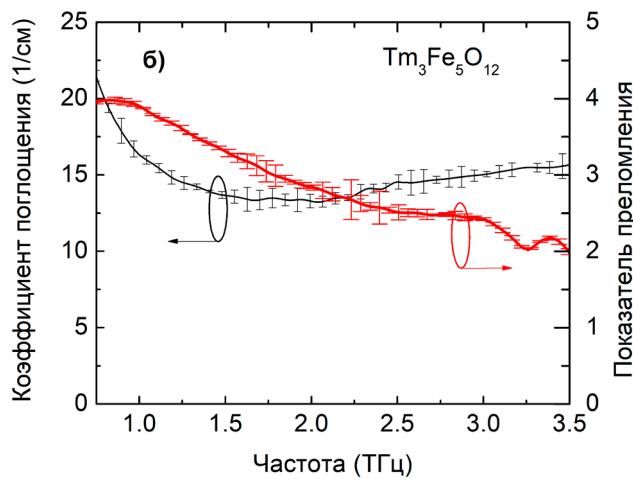
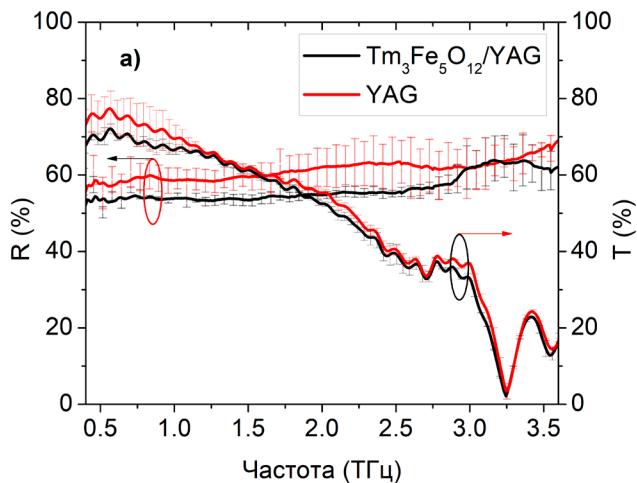
ными слоями. На подложке YAG пленка феррограната тулия осаждается без химического взаимодействия на границе раздела, однако испытывает сильное напряжение скатия со стороны подложки. С точки зрения потенциального применения в технике ТГц-диапазона пленки на подложке YAG, прозрачной до частоты 3.5 ТГц, имеют преимущество перед пленками на GGG. В результате восстановления ТГц-характеристик получены частотные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  на подложке YAG.

#### Заявленный вклад авторов

Маркелова М. Н. – научное руководство, концепция исследования, обработка результатов рентгеновской дифракции и написание текста. Хафизов А. А., Ши С. – проведение экспериментов по газофазному осаждению тонких пленок, обработка результатов рентгеновской дифракции. Грабой И. Э. – развитие методологии, написание текста. Шанин М. С., Конников М. Р. – проведение экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния и терагерцовой спектроскопии. Шкуринов А. П. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии. Кауль А. Р. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



**Рис. 7.** Спектры пропускания, отражения (а), поглощения и показатель преломления пленки  $Tm_3Fe_5O_{12}$  (б) на подложке YAG в ТГц диапазоне частот. Среднеквадратичное отклонение рассчитано для трех независимых усреднений по 1000 накоплений каждое

**Список литературы**

1. Никитов С. А., Калябин Д. В., Лисенков И. В., ... Павлов Е. С. Магноника - новое направление спинtronики и спин-волновой электроники. *Успехи физических наук.* 2015;185: 1099–1128. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510m.1099>
2. Robertson J. M. Liquid phase epitaxy of garnets. *Journal of Crystal Growth.* 1978;45: 233–242. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90441-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90441-4)
3. Hibiya, T., Görnert, P. *Liquid phase epitaxy of garnets. Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials.* P. Capper and M. Mauk (eds.). John Wiley & Sons Limited, US; 2007. p. 305–339. <https://doi.org/10.1002/9780470319505.ch11>
4. Акчурин Р. Х., Мармалюк А. А. *МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники.* М.: Техносфера; 2018. 488 с.
5. Кауль А. Р., Горбенко О. Ю., Каменев А. А. Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов. *Успехи химии.* 2004;73(9): 932–953. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9083416>
6. Geller S. Crystal chemistry of the garnets. *Zeitschrift für Kristallographie;* 1967;125: 1–47. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.125.16.1>
7. Blank T. G. H., Mashkovich E. A., Grishunin K. A., ... Kimel A. V. Effective rectification of terahertz electromagnetic fields in a ferrimagnetic iron garnet. *Physical Review B.* 2023;108: 094439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.094439>
8. Волков Д. А., Габриелян Д. А., Матвеев А. А., ... Никитов С. А. Спиновая накачка из  $Lu_3Fe_5O_{12}$ . Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2024;119(5): 348–354. <https://doi.org/10.31857/S1234567824050057>
9. Кудасов Ю. Б., Логунов М. В., Козаборанов Р. В., ... Светлов А. С. Магнитооптические свойства висмутзамещенных пленок ферритов-гранатов в сильных импульсных магнитных полях. *Физика твердого тела.* 2018;60(11): 2166–2169. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46658.13NN>
10. Kirilyuk A., Kimel A. V., Rasing T. Ultrafast optical manipulation of magnetic order. *Reviews of Modern Physics.* 2016;88: 039904. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2731>
11. Кауль А. Р., Нигаард Р. Р., Ратовский В. Ю., Васильев А. Л. TSF-MOCVD – новый способ осаждения оксидных тонких пленок и слоистых гетероструктур из газовой фазы. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2021;23(3): 396–405. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3531>
12. Nazarov M. M., Makarova S. A., Shkurinov A. P., Okhotnikov O. G. The use of combination of nonlinear optical materials to control terahertz pulse generation and detection. *Applied Physics Letters.* 2008;92: 021114. <https://doi.org/10.1063/1.2831658>
13. Coutaz J.-L., Garet F., Wallace V. *Principles of terahertz time-domain spectroscopy.* (1st ed.). New York: Jenny Stanford Publishing; 2018. 640 p. <https://doi.org/10.1201/b22478>
14. Хафизов А. А., Маркелова М. Н., Гу Ж., ... Кауль А. Р. Осаждение из газовой фазы, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната  $Lu_3Fe_5O_{12}$ . XIII Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024»: Сборник трудов конференции, 16–20 сентября 2024, Санкт-Петербург. СПб.: Типография «НОВЫХХИМ», 2024. с. 405.
15. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A.* 1976;A32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
16. Карбань О. В. Дефекты, кристаллографическое упорядочение, свойства оксидов со структурой граната. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ижевск: 1999. 169 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/defekty-kristallograficheskoe-uporyadochenie-svoistva-oksidov-so-strukturoi-granata>
17. Dong J., Lu K. Non-cubic symmetry in garnet structures studied using extended x-ray absorption fine-structure spectra. *Physical Review B.* 1999;43(11): 8808–8821. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8808>
18. Ефимов А. Н., Лебедев А. О. *Геометрические аспекты гетероэпитаксии.* СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2012. 110 с.
19. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Эпштейн Б. Ш. *Ферриты. Строение, свойства, технология производства.* Л.: Энергия; 1968. 384 с.
20. Bilbao Crystallographic Server. Режим доступа: <https://www.cryst.ehu.es/>
21. McDevitt N. T. Infrared lattice spectra of rare-earth aluminum, gallium, and iron garnets. *Journal of the Optical Society of America.* 1969;59(9): 1240–1244. <https://doi.org/10.1364/josa.59.001240>
22. Gaume R., Steere D., Sundaram S. K. Effect of nonstoichiometry on the terahertz absorption of  $Y_3Al_5O_{12}$  optical ceramics. *Journal of Materials Research.* 2014;29(19): 2338–2343. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.236>
23. Павлов В. В., Писарев Р. В., Fiebig M., Fröhlich D. Генерация оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментального поглощения. *Физика твердого тела;* 2003;45(4): 630–637. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/4581>
24. Sharma A., Ciubotariu O. T., Matthes P., ... Salvan G. Optical and magneto-optical properties of pulsed laser-deposited thulium iron garnet thin films. *Applied Research.* 2024;3: e202200064. <https://doi.org/10.1002/appl.202200064>
25. Конникова М. Р., Третьяков А. К., Шевченко А. Р., ... Шкуринов А. П. PCM for driving active THz modulators: frequency and polarization sensitivity. *2024 International Conference Laser Optics (ICLO), Saint Petersburg, Russian Federation,* 2024: с. 326–326. <https://doi.org/10.1109/ICLO59702.2024.10624176>
26. Конникова М., Третьяков А., Кистенев Я., Озередов И., Coutaz J.-L., Шкуринов А. Novel method for extracting electromagnetic parameters of thin films based on dual-mode terahertz time-domain spectroscopy measurements. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves;* 2024. (в печати)

**Информация об авторах**

*Маркелова Мария Николаевна, к. х. н., н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0000-0002-1014-9437>

maria.markelova@gmail.com

*Хафизов Абдувосит Абдувосеевич, аспирант факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0009-0003-0740-8180>

abduvosithafizov220@gmail.com

*Ши Сяоюй, студентка магистратуры факультета наук о материалах, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0009-0007-4025-9032>

s1169608828@gmail.com

*Грабой Игорь Эдвинович, к. х. н., с. н. с. химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0009-0003-7011-2200>

graboi@inorg.chem.msu.ru

*Шанин Максим Сергеевич, аспирант физического факультета, м. н. с., Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); н. с., Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0009-0007-7215-4024>

shininms@my.msu.ru

*Конникова Мария Руслановна, м. н. с. физического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация); м. н. с., Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0000-0003-4701-6483>

konnikova.mr20@physics.msu.ru

*Шкуринов Александр Павлович, д. ф.-м. н., член-корр. РАН, профессор кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0000-0002-6309-4732>

ashkurnov@physics.msu.ru

*Кауль Андрей Рафаилович, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).*

<https://orcid.org/0000-0002-3582-3467>

arkaul@mail.ru

*Поступила в редакцию 14.08.2024; одобрена после рецензирования 10.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.*