

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.216.2

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ НА САПФИРЕ

© 2024 г. А. Л. Васильев^а, И. А. Субботин^{а, *}, А. О. Беляева^а, Ю. М. Чесноков^а, В. В. Изюров^б,
К. А. Меренцова^б, М. С. Артемьев^б, С. С. Дубинин^б, А. П. Носов^б, Э. М. Пашаев^а

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: i.a.subbotin@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии были исследованы особенности кристаллической структуры ультратонких ($3 \div 50$ нм) пленок ортоферрита иттрия, полученных методом магнетронного распыления мишени стехиометрического состава на подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ориентацией. В зависимости от толщины морфология и кристаллическая структура пленок существенно отличаются. В самых тонких пленках происходит формирование нескольких фаз: ортоферрита иттрия с орторомбической кристаллической решеткой ($o\text{-YFeO}_3$), гексаферрита иттрия с гексагональной кристаллической решеткой ($h\text{-YFeO}_3$), железиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и оксидов железа — гематита и магнетита. Исследован локальный состав и определены ориентационные соотношения закристаллизовавшихся фаз и подложки. В пленках толщиной более 10 нм обнаружена преимущественно высокотекстурированная фаза $o\text{-YFeO}_3$ с небольшой примесью железиттриевого граната.

Ключевые слова: ортоферрит иттрия, тонкие пленки, структура, рентгеновская диагностика, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024010102, **EDN:** ZQMCCP

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физические свойства (в частности, магнитные) и структурные параметры объемных кристаллов и тонких пленок материала одного и того же состава могут существенным образом различаться [1, 2]. Одними из главных физических механизмов, обуславливающих эти отличия, помимо многих других факторов, являются механические напряжения на границе раздела пленка/подложка, а также температурные градиенты, неизбежно возникающие в процессе роста пленок. Рост монокристаллов происходит, как правило, в термодинамически равновесных условиях. Для получения тонких пленок используют неравновесные процессы (распыление, испарение, абляция и многие другие), а также нагрев/охлаждение как в процессе роста, так и уже полученной структуры. При получении тонких пленок практически невозможно подобрать подложку, кристаллографическая структура и параметры решетки которой совпадали бы с таковыми для материала наносимой пленки. Анализ влияния механических напряжений на границе

раздела пленка/подложка и температурных градиентов посвящено достаточно много работ (см., например, [3]). При воздействии этих факторов возможно как образование новых фаз, так и формирование различных дефектов кристаллографической структуры.

Зависимость физических свойств тонких пленок от толщины была ранее исследована авторами для металлических наноструктур на основе 3d-ферромагнетиков [4, 5], пленок манганитов лантана с “колоссальным” магнитосопротивлением [6], а также антиферромагнитного ортоферрита иттрия YFeO_3 [2].

В настоящее время материалы с антиферромагнитным (АФМ) типом магнитного упорядочения рассматриваются как будущее спинтроники благодаря синергетическому сочетанию ряда интересных свойств: они устойчивы к возмущениям, вызванным магнитными полями, не создают полей рассеяния, в них можно реализовать сверхбыструю динамику процессов перемагничивания и наблюдать большие по величине спин-зависимые магнитотранспортные эффекты [7].

В семействе АФМ редкоземельных ортоферритов особый интерес представляет ортоферрит иттрия YFeO_3 с орторомбической кристаллической структурой. Он характеризуется рекордной сверхзвуковой скоростью распространения доменных границ [8]. В частности, в объемных монокристаллах исследования статических магнитных свойств проводились с использованием мессбауэровской спектроскопии [9] и измерений намагниченности [10]. Однако современные приложения спинтроники и сверхбыстрого перемагничивания требуют тонких пленок. Надежные экспериментальные данные по структуре и ориентации тонких пленок ортоферрита иттрия необходимы для разработки адекватного теоретического описания широкого класса спин-зависящих явлений в широком диапазоне температур.

Особенно сильно кристаллическая структура подложки может влиять на кристаллизацию ультратонких пленок, в которых этот процесс происходит быстрее. Ввиду различий кристаллических решеток Y-Fe-O -содержащих структурных фаз (YFO) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, процесс формирования тонких пленок на сапфире может быть неравновесным и приводить к образованию побочных структурных фаз [2], влияющих на магнитные свойства пленок. Проведенные ранее исследования пленок мультиферроиков, в частности, пленок на основе YFO, выявили сильную зависимость формирования определенной кристаллической фазы от материала и кристаллических параметров подложки, а также от температуры формирования и / или кристаллизации [11–13]. Однако в открытых литературных источниках нами не обнаружены результаты исследования ультратонких слоев YFO.

Цель работы — детальное исследование формирования ультратонких слоев YFeO_3 на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ориентацией $(1\bar{1}0\ 2)$, в том числе и на начальных стадиях кристаллизации, различными методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК

Ультратонкие ($3\div 50$ нм) пленки YFeO_3 были приготовлены методом магнетронного напыления на переменном токе на r -плоскостях $(1\bar{1}0\ 2)$ подложек $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Базовое давление установки магнетронного распыления составляло $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Поликристаллическая мишень стехиометрического состава была приготовлена по стандартной технологии твердофазного синтеза из смеси порошков Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Окончательное спекание проводилось при температуре 1723 К на воздухе в течение 5 ч. Фазовый состав мишени контролировали методом рентгеновской дифрак-

ции (XRD). В качестве подложек использовались эпитопированные монокристаллические пластины сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с поверхностью подложки, ориентированной параллельно r -плоскости $(1\bar{1}0\ 2)$. Использовали подложки с типичными размерами $15 \times 10 \times 0,4$ мм³. Пленки осаждали с использованием газовой смеси 90% Ar + 10% O_2 при общем давлении 0.9 Па и мощности разряда 100 Вт. В процессе осаждения температура подложки поддерживалась на уровне 473 К. Типичные скорости осаждения составляли около 1.5 нм/мин. После осаждения пленки подвергались дополнительной термообработке на воздухе при 1073 К в течение 3 ч. Толщину пленок (T_{YFeO_3}) определяли с помощью оптического профилометра ZYGO (Zygo Corp., США).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На лабораторном дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku Corp., Япония) были проведены дифракционные исследования тонких пленок YFO различной толщины (3 нм, 5 нм, 7 нм, 10 нм, 25 нм и 50 нм).

Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab позволяет проводить структурные исследования как в классической схеме *out-of-plane* с регистрацией отраженного излучения в вертикальной плоскости рассеяния в режиме θ - 2θ -сканирования, так и в схеме *in-plane* с регистрацией излучения в горизонтальной плоскости в режиме сканирования $2\theta_\phi - \phi$ [2].

Для коллимации рентгеновского излучения в схеме *out-of-plane* использовалось параболическое зеркало, а также высокосовершенный двукратный симметричный монохроматор Ge220. Монохроматизированный пучок с длиной волны 1.54056 Å формировался системой коллимационных щелей. Для уменьшения диффузного фона и увеличения соотношения сигнал / шум, перед детектором устанавливались приемные щели. Регистрация отраженного сигнала осуществлялась двумерным рентгеновским пиксельным детектором, работающим в режиме точечного детектора (0D) с интегрированием пикселей по соответствующему щелевому окну.

Оптическая схема для *in-plane* исследований состояла из параболического коллимирующего зеркала и системы параллельных щелей Соллера, установленных вертикально. Перед детектором устанавливалась аналогичная система щелей Соллера.

Исследуемый образец устанавливался горизонтально на юстировочный столик таким образом, чтобы при нулевом азимутальном угле базовый срез подложки был параллелен оптической оси прибора. Для юстировки образца при про-

ведении дифракционных исследований и вывода вектора дифракции базового отражения подложки в плоскость рассеяния использовалась R $\times$ R γ -подвижка, позволяющая осуществлять беспрецессионное сканирование образца.

В геометрии *in-plane* сканирование образца осуществлялось с помощью азимутального поворота ϕ на заданный угол и поворота детектора $2\theta_\phi$ на двойной угол.

Исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводились в двулучевом растровом электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США). Для снятия заряда перед исследованием на поверхности всех образцов в установке SPI-Module (SPI, США) напылялся наноразмерный слой золота.

Образцы для просвечивающей / растровой электронной микроскопии (ламели) также подготавливались в РЭИМ Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США). Ламели вырезались с помощью сфокусированного ионного пучка Ga⁺ с энергией от 30 до 2 кэВ, с поэтапным снижением энергии и тока методом lift-out. Для защиты поверхности перед травлением был сформирован слой Pt с помощью газо-инжекторной системы, а для переноса ламели использовался микроманипулятор Easylift. Ламели были приготовлены из образцов с толщинами пленки YFO 3 нм, 5 нм, 7 нм и 50 нм. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проводили в ПЭМ/ПРЭМ микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Микроскоп оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые дифракционного отражения (КДО), полученные в стандартной геометрии. Помимо узких дифракционных пиков от сапфировой подложки (1 1 0 2), на КДО для исследуемых образцов отчетливо проявляются дифракционные максимумы от пленки α -YFeO₃ с пространственной группой *Pbmn* и параметрами элементарной ячейки $a = 5.2819(2)$ Å, $b = 5.5957(5)$ Å и $c = 7.6046(4)$ Å [14] (обозначены знаком*). Появление дифракционных пиков на КДО для тонких пленок, вероятно, может быть связано с наличием ярко выраженной текстуры. Стоит отметить, что при уменьшении толщины пленок наблюдается уменьшение интенсивности соответствующих пиков.

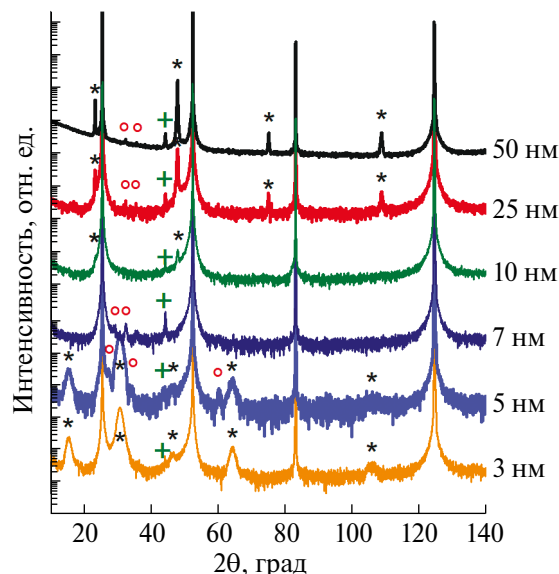


Рис. 1. Кривые дифракционного отражения в режиме θ – 2θ -сканирования тонких пленок различной толщины. Знаком * отмечены дифракционные пики от YFeO₃, о – Y₃Fe₅O₁₂, + – α -Fe₂O₃.

Помимо этого, в диапазоне углов 2θ от 30° до 60° видны дифракционные пики, соответствующие отражениям от железоиттриевого граната Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) с пространственной группой *Ia $\bar{3}d$* и параметром элементарной ячейки $a = 12.375(1)$ Å [15] (обозначены кружочком). На КДО для всех образцов присутствует также дифракционный максимум, соответствующий по своему угловому положению отражению от оксида железа α -Fe₂O₃ с ромбоэдрической кристаллической решеткой и пространственной группой *R $\bar{3}c$* и параметрами элементарной ячейки в гексагональном представлении $a = 5.038(2)$ Å, $c = 13.772(12)$ [16] (обозначен знаком +).

Для образцов с толщиной пленки 25 и 50 нм пики от YFeO₃ были проидентифицированы как рефлексы 002, 004, 006 и 008. На КДО для образца с толщиной пленки 10 нм мы наблюдаем только один дифракционный максимум, соответствующий отражению 004. Данное отражение характеризуется наибольшим структурным фактором. Отсутствие других рефлексов типа 00*l* может быть связано как с толщиной эффектом, так и с ухудшением самой текстуры.

Измерения в геометрии *in-plane* (рис. 2) для образцов с толщиной пленки 10 нм, 25 нм и 50 нм подтвердили наличие текстуры $\langle 001 \rangle$. Наблюдаемые дифракционные пики 200 и 400 (рис. 2а), 110 и 220 (рис. 2б), а также 020 и 040 (рис. 2в) соответствуют отражениям от плоскостей (h00), (hk0) и (0k0), перпендикулярных к (001). Отметим, что на КДО для пленки толщиной 10 нм на рис. 2а справа от пиков 200 и 400 наблюдаются дифрак-

ционные пики 120 и 240 (отмечены знаком ■). Это может быть связано с тем, что пленка толщиной 10 нм еще недостаточно текстурирована, и существуют кристаллиты, ориентированные в другом направлении. Однако плоскости типа (120) также перпендикулярны к (001), что косвенно подтверждает вывод о наличии текстуры $\langle 001 \rangle$.

КДО для более тонких пленок существенно отличаются. Как видно из рис. 1, для пленки толщиной 7 нм дифракционные пики от YFeO_3 не регистрируются, а для пленок толщиной 3 нм и 5 нм дифракционные пики, связанные с YFeO_3 , наблюдаются при других угловых положениях по сравнению с пленками толщиной 10 нм и более.

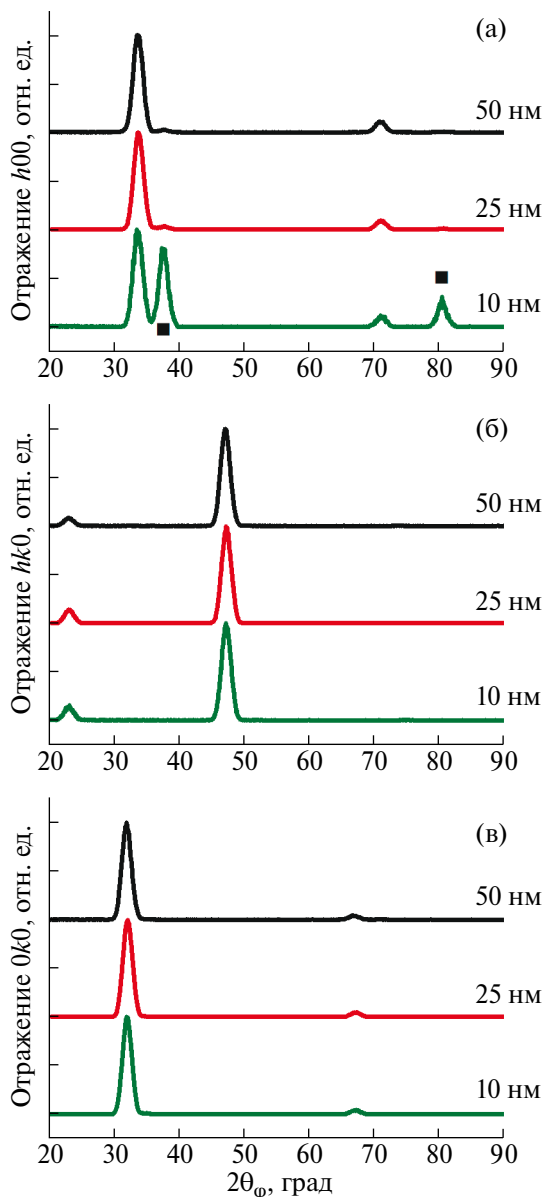


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения типа $h00$ (а), $hk0$ (б) и $0k0$ (в) в *in-plane* геометрии для пленок YFeO_3 с толщинами 10 нм, 25 нм и 50 нм.

Поскольку толщина пленки небольшая, то дифракционные пики от такой пленки будут довольно широкими. Идентификация дифракционных пиков от пленки толщиной 3 и 5 нм оказалась немного затруднительной, поскольку полученным угловым положениям пиков с учетом их ширины может соответствовать как отражения типа $0k0$ от орторомбической решетки YFeO_3 (о- YFeO_3) [14], так и отражения типа $000l$ от его гексагональной модификации (h- YFeO_3) [17, 18]. Однако в случае идентификации пиков как отражения типа $0k0$ параметры решетки о- YFeO_3 для пленки толщиной 3 и 5 нм пришлось бы значительно увеличить (примерно на 4%).

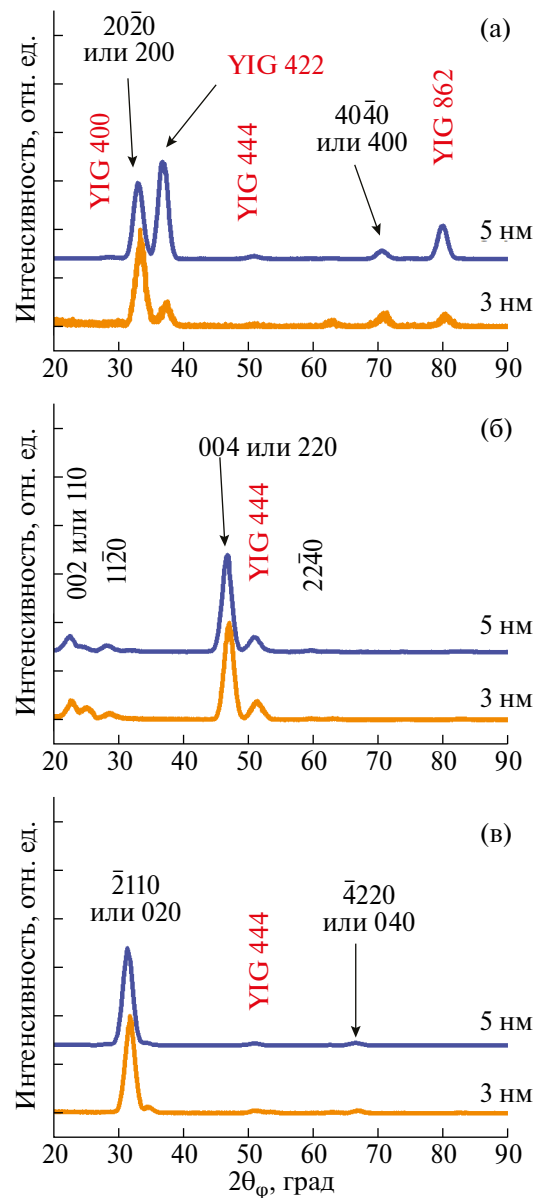


Рис. 3. Кривые дифракционного отражения типа $10\bar{1}0$ (а), $11\bar{2}0$ (б) и $21\bar{1}0$ (в) h- YFeO_3 в геометрии *in-plane* для пленок толщиной 3 нм и 5 нм.

При этом на КДО для пленок толщиной 3 и 5 нм (рис. 1) присутствует слабоинтенсивный дифракционный пик при $2\theta \sim 48^\circ$, который по своему угловому положению может соответствовать дифракционному отражению 220 или 004. В отличие от КДО для пленки толщиной 5 нм, на КДО пленки толщиной 3 нм не регистрируются отражения от железо-иттриевого граната. Это может быть связано как с малой толщиной пленки, так и с малыми размерами кристаллитов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

На рис. 3 представлены КДО от пленки YFO толщиной 5 нм в *in-plane* геометрии. Настройка проводилась при установленном на удвоенный угол Брэгга выбранного отражения, исходя из условий ортогональности к плоскостям, близким к поверхности. Были выбраны отражения от плоскостей $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ и $(2\bar{1}10)$, которые перпендикулярны к плоскости (0001) гексаферрита иттрия.

Как и в случае θ - 2θ эксперимента, идентификация дифракционных пиков на кривых 2θ – φ неоднозначна. Поскольку измерения проводились в скользящей *in-plane* геометрии с использованием щелей Соллера с угловой апертурой 2.5° , ширина наблюдаемых на кривых дифракционного отражения пиков получалась довольно большой.

На полученных КДО наблюдаются пики, соответствующие отражениям (2020) , 4040 , $11\bar{2}0$, (2240) , $2\bar{1}10$ и $4\bar{2}20$ от плоскостей, перпендикулярных к плоскости (0001) h-YFeO_3 , которые по своему угловому положению близки к отражениям 200 , 200 , 002 и 004 от плоскостей, перпендикулярных к (010) o-YFeO_3 . В то же время несколько дифракционных пиков могут быть идентифицированы как отражения 020 , 040 , 110 и 220 от плоскостей, перпендикулярных к плоскости (001) . При этом, как отмечено выше, были зарегистрированы отражения 200 и 400 от плоскостей (100) , которые перпендикулярны как плоскостям (010) , так и плоскостям (001) o-YFeO_3 . Дифракционная картина в геометрии *in-plane* для пленки 3 нм (рис. 3) аналогична картине, наблюдаемой для пленки 5 нм. Отметим, что в скользящей геометрии удалось зарегистрировать отражения от нанокристаллитов YIG . Однако их интенсивность была значительно меньше, чем для 5 нм пленки. Это может также указывать как на небольшие размеры кристаллитов, так и на их малое количество. Вероятно, в пленках YFO толщиной 3 и 5 нм формируются три типа кристаллитов: кристаллиты o-YFeO_3 с преобладающей ориентацией (010) , кристаллиты o-YFeO_3 , ориентированные по (001) , и кристаллиты h-YFeO_3 с ориентацией (0001) .

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения поверхности образцов, полученные в режиме регистрации вторичных электронов.

В образце с толщиной слоя YFO , определенной оптической профилометрией в 3 нм (рис. 4а), преимущественно наблюдаются частицы с ограниченной, большая часть которых представляет собой практически равнобедренные треугольники с углами $\sim 90^\circ$ и 45° и размерами 100–300 нм. Стороны различных треугольников параллельны или располагаются под углом 90° . Кроме треугольных частиц встречаются вытянутые частицы, причем их длинные стороны также параллельны сторонам треугольников. Третий тип частиц – самые маленькие округлой формы.

Изображение поверхности образца с толщиной пленки по данным оптической профилометрии 5 нм представлено на рис. 4б и рис. 5. Эти изображения также свидетельствуют об остров-

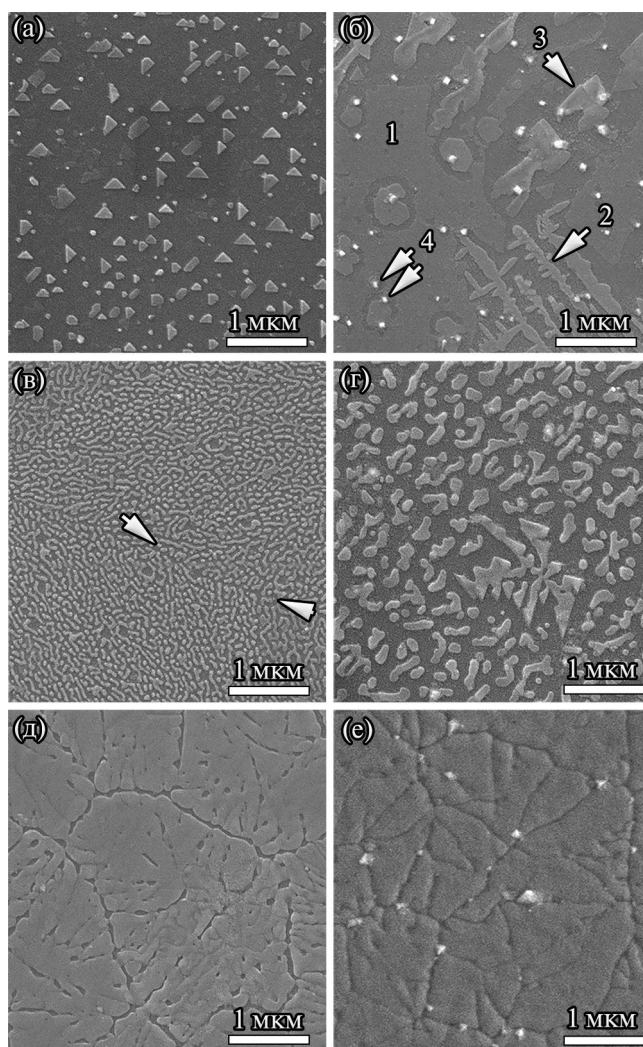


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов с толщиной слоя YFeO_3 по данным оптической профилометрии: а – 3 нм; б – 5 нм (“1” – вытянутые плоские частицы YFO , “2” – дендриты, “3” – ограниченные частицы с ярким контрастом); в – 7 нм (стрелками указана граница между разориентированными частицами), г – 10 нм, д – 25 нм, е – 50 нм.

ковом характере микроструктуры пленки, причем морфология частиц также различается и представляет несколько типов частиц: “1” — относительно вытянутые частицы с ровной поверхностью (рис. 4б и 5б), “2” — частицы с дендритной морфологией, “3” — ограненные частицы сравнительно большой толщины, “4” — “маленькие” частицы с ярким контрастом.

Более подробные исследования методом РЭМ, результаты которых представлены на рис. 5, выявили размеры частиц с дендритной морфологией (до 20 мкм) и более явно показали присутствие частиц третьего типа (“3” на рис. 4б и 5б) с прямоугольной огранкой у части из них и более развитой поверхностью, чем у частиц типа “1”. К сожалению, малая толщина частиц не позволила определить разницу в составе частиц различного типа методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) в РЭМ.

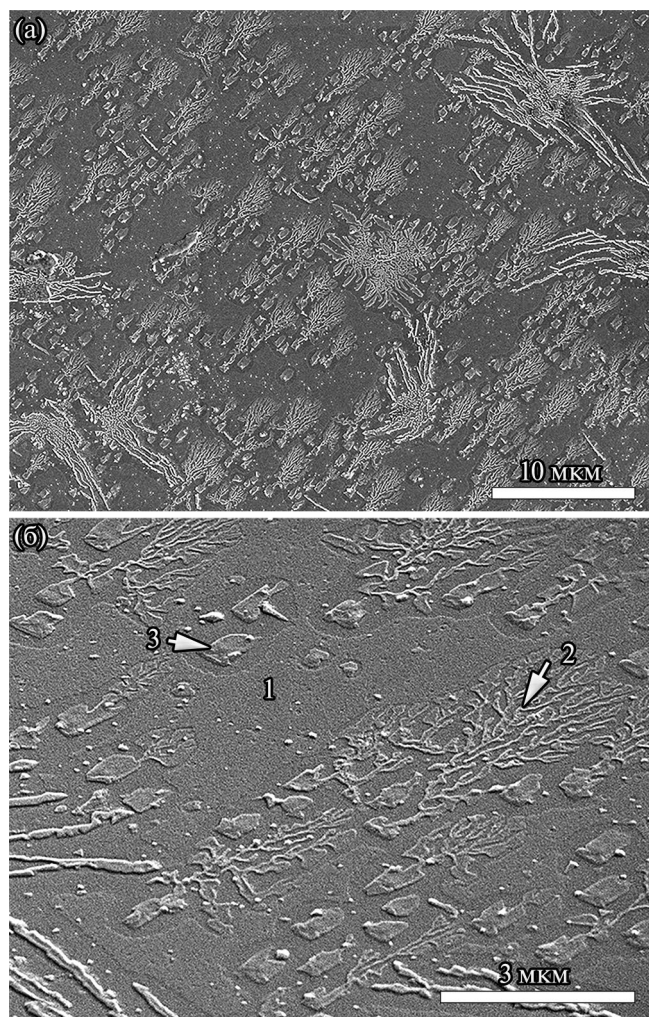


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности образцов с толщиной слоя YFO 5 нм: а — без наклона столика; б — с большим увеличением и наклоном столика на 52°. “1” — вытянутые плоские частицы YFO, “2” — дендриты, “3” — ограненные частицы.

Морфология частиц в пленке толщиной 7 нм, определенной по данным оптической профилометрии, кардинально изменилась. На поверхности наблюдаются вытянутые островки с большим аспектным соотношением — длиной от 50 нм до 1000 нм и однородным поперечным размером около 50 нм. На рис. 4в можно различить границы между областями пленки, характеризующиеся текстурой в различном направлении.

Морфология частиц в образце с пленкой толщиной 10 нм несколько напоминает предыдущий образец, но их плотность ниже, ширина частиц больше, а у некоторых частиц проявляется огранка. Как и в образце с толщиной пленки 7 нм частицы разных типов не наблюдались.

Поверхность образцов с заданными толщинами пленки 25 и 50 нм, практически одинаковы — сплошной слой с сетью границ.

РЭМ показала, что в самых тонких пленках, а именно: с предполагаемыми толщинами 3, 5 и 7 нм, происходят наиболее интересные события кристаллизации. Поэтому для дальнейших исследований методами ПЭМ / ПРЭМ и ЭРМ были подготовлены поперечные срезы именно этих образцов. Кроме этого, были подготовлены срезы образца с пленкой толщиной 50 нм.

Светлопольные ПРЭМ / ПЭМ изображения поперечных срезов этих образцов представлены на рис. 6. Тонкий слой, характеризующийся темным контрастом — золотая пленка на поверхности образцов, напыленная для снятия заряда.

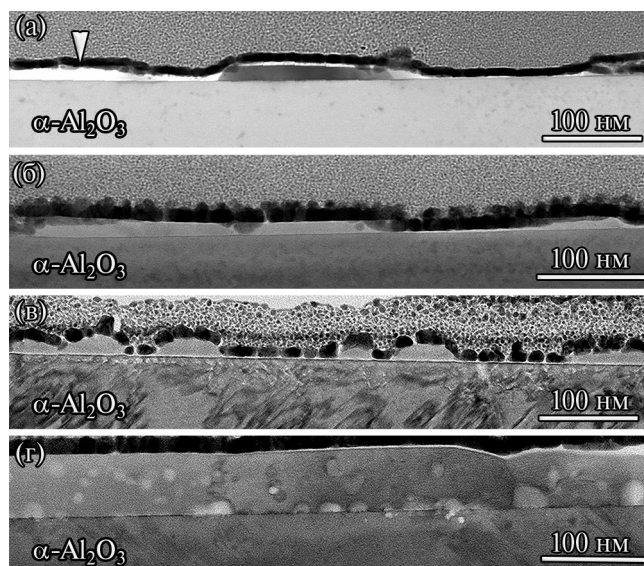


Рис. 6. Светлопольные ПЭМ / ПРЭМ изображения поперечных срезов образцов с толщиной пленок YFeO, определенных оптической профилометрией: а — 3 нм, б — 5 нм, в — 7 нм, г — 50 нм. Стрелкой показан островок, характеризующийся светлым контрастом. Полоса с темным контрастом на поверхности пленки — слой Au, напыленный на поверхность образца для снятия заряда, выше слой платины с углеродом.

Изображения образцов с толщиной пленки, определенной с помощью оптической профилометрии, в 3 нм (рис. 6а), 5 нм (рис. 6б) и 7 нм (рис. 6в) полностью подтверждают данные РЭМ об островковом характере пленок. Ниже вместо термина “частица” мы будем употреблять термин “островок”, чаще встречающийся при описании морфологии пленок.

Следует отметить, что островки в пленках 3 нм и 5 нм характеризуются разным контрастом и разной морфологией. Например, контраст островка, отмеченного стрелкой на рис. 6а, более светлый, что может быть обусловлено как дифракционным характером светлопольного ПРЭМ-изображения, так и разным составом. Часть частиц имеет ярко выраженную границу, огранка других практически отсутствует. Можно предположить, что островки с огранкой – это частицы треугольной формы, наблюдающиеся на РЭМ-изображениях. Более подробные исследования отдельных островков были сделаны методом высоко разрешающей ПЭМ (ВР ПЭМ) и ЭРМ.

ПЭМ-изображения отдельных относительно крупных (около 0.1 мкм) островков, полученные с высоким разрешением, представлены на рис. 7. Перед определением кристаллической структуры был проведен ЭРМ, и результаты микроанализа этих частиц в атомных процентах представлены в табл. 1. Количественные результаты присутствия Al не включены в расчет по двум причинам: наличие Al в держателе образца микроскопа (прижимное кольцо) и возможная флуоресценция сапфировой подложки. Однако, надо заметить, что в островке, показанном на рис. 7д, было обнаружено аномально высокое содержание Al, в несколько раз большее, чем в островках, представленных на рис. 7а и 7в. Эти островки состоят из Y, Fe и O, причем стехиометрический состав указывает на соотношение, близкое к 1:1:3, что соответствует ортоферриту иттрия $YFeO_3$ в его орторомбической или гексагональной полиморфной модификации, но с несколько более высоким содержанием Y. Это согласуется с обнаружением частиц оксидов железа, один из которых показан на рис. 7д (результаты ЭРМ в табл. 1), что сохраняет общую стехиометрию пленки $Y:Fe:O = 1:1:3$.

Таблица 1. Результаты ЭРМ-анализа островков, показанных на рис. 7

Элементы	Y, ат. %	Fe, ат. %	O, ат. %
Рис. 7а	19	16	65
Рис. 7в	21	16	63
Рис. 7д	0	31	69

Определение кристаллической структуры было проведено как непосредственно по ВР ПЭМ-изображениям, так и по результатам анализа двумерных спектров Фурье, полученных от ВР ПЭМ-изображений, примеры представлены на рис. 7б, 7г и 7е.

Оказалось, что большая часть островков, присутствующих в образце с толщиной пленки 3 нм – $o-YFeO_3$ [14]. На рис. 7а показан островок $o-YFeO_3$, причем ось c структуры располагается параллельно поверхности подложки. На рис. 7в показан островок $o-YFeO_3$, но ось c структуры частицы направлена перпендикулярно подложке.

Таким образом, реализуется два ориентационных соотношения между сапфировой подложкой и островками $o-YFeO_3$ (сапфир рассматривается в гексагональной упаковке):

$$\begin{aligned} 1: (01\bar{1}2)_{\alpha-Al_2O_3} / (1\bar{1}0)_{o-YFeO_3}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha-Al_2O_3} / (110)_{o-YFeO_3} \text{ и} \\ 2: (01\bar{1}2)_{\alpha-Al_2O_3} / (001)_{o-YFeO_3}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha-Al_2O_3} / (110)_{o-YFeO_3}. \end{aligned}$$

В первом случае несоответствие параметров кристаллических решеток между плоскостями $d(10\bar{1}2)_{Al_2O_3} \approx 0.348$ нм и $d(002)_{o-YFeO_3} \approx 0.379$ нм составляет относительно большую величину – $\Delta = 9.2\%$, но во втором случае несоответствие практически тоже самое: $d(10\bar{1}2)_{Al_2O_3} \approx 0.348$ нм и $d(110)_{o-YFeO_3} \approx 0.383$ нм.

Островок со структурой оксида железа представлен на рис. 7д, и соответствующий двумерный спектр Фурье на рис. 7е. Анализ спектра Фурье и подсчет периодичностей с использованием подложки из сапфира как стандарта однозначно показал, что кристаллическая структура относится к кубической сингонии и совпадает с фазами магнетита Fe_3O_4 или маггемита – $\gamma-Fe_2O_3$, но с параметром элементарной ячейки $a = 0.829$ нм. Результаты ЭРМ указывают на состав, который ближе к маггемиту (пространственная группа $P4_32_12$) [19].

Согласно литературным данным параметры элементарной ячейки маггемита $a = 0.833$ нм несколько меньше параметра элементарной ячейки магнетита $a = 0.838-0.840$ нм [20, 21]. Дополнительная особенность изображения, представленного на рис. 7д, это наличие ступенек на границе раздела, которые показаны стрелками. Неровность в области островка оксида железа может возникнуть из-за реакции подложки с оксидом железа и образованием соединения $Fe_{2-x}Al_xO_3$. Известное соединение Fe_2AlO_3 [22] характеризуется параметром элементарной ячейки $a = 0.8273$ нм, который близок к определенному в нашем

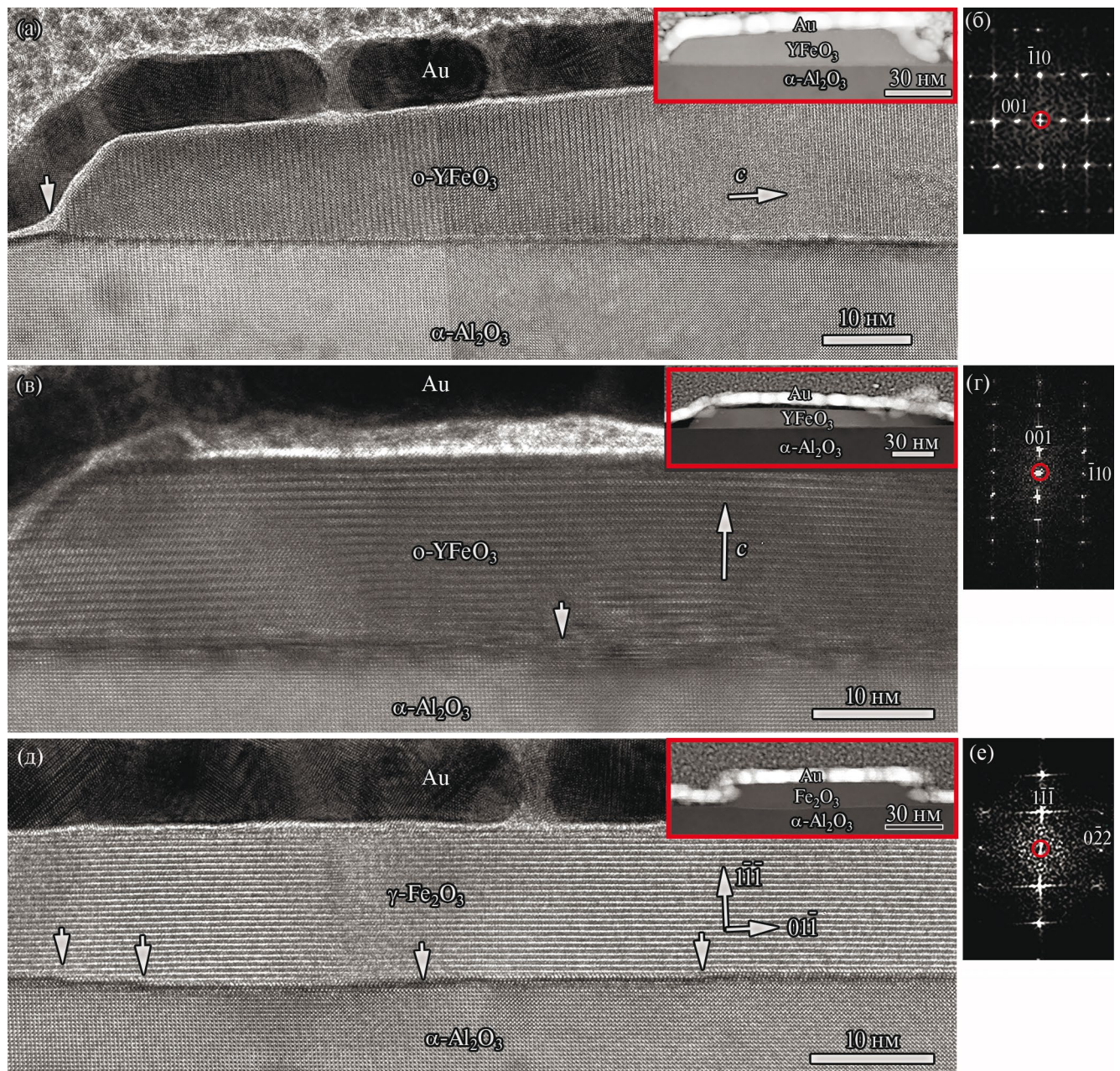


Рис. 7. ВР ПЭМ-изображение отдельных частиц в образце с толщиной пленки 3 нм (а, в, д): а — o-YFeO_3 с осью c , расположенной параллельно поверхности подложки; в — o-YFeO_3 с осью c , расположенной перпендикулярно поверхности подложки (стрелкой показана ступенька на границе раздела); д — частица с предполагаемой структурой маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стрелками показаны ступени на поверхности подложки. На вклейках ВР ПЭМ-изображений — уменьшенные изображения исследованных островков; б, г, е — двумерные спектры Фурье, полученные от соответствующих ВР ПЭМ-изображений.

эксперименте. В работе [23] было обнаружено, что легирование маггемита ионами Al или Сг существенно, не менее чем на 300°C повышает температуру фазового перехода маггемита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные результаты подтверждают возможность формирования частиц маггемита.

Ориентационные соотношения между подложкой и материалом островка следующие:

$$(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3};$$

$$(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (211)_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}.$$

Результаты исследования группы островков меньшего размера без огранки методом ПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, и ЭРМ представлено на рис. 8. Оказалось, что группа островков состоит из ортоферритов иттрия и оксидов железа. Частицы o-YFeO_3 ориентированы осью c параллельно поверхности подложки (рис. 8з), структура одного из островков

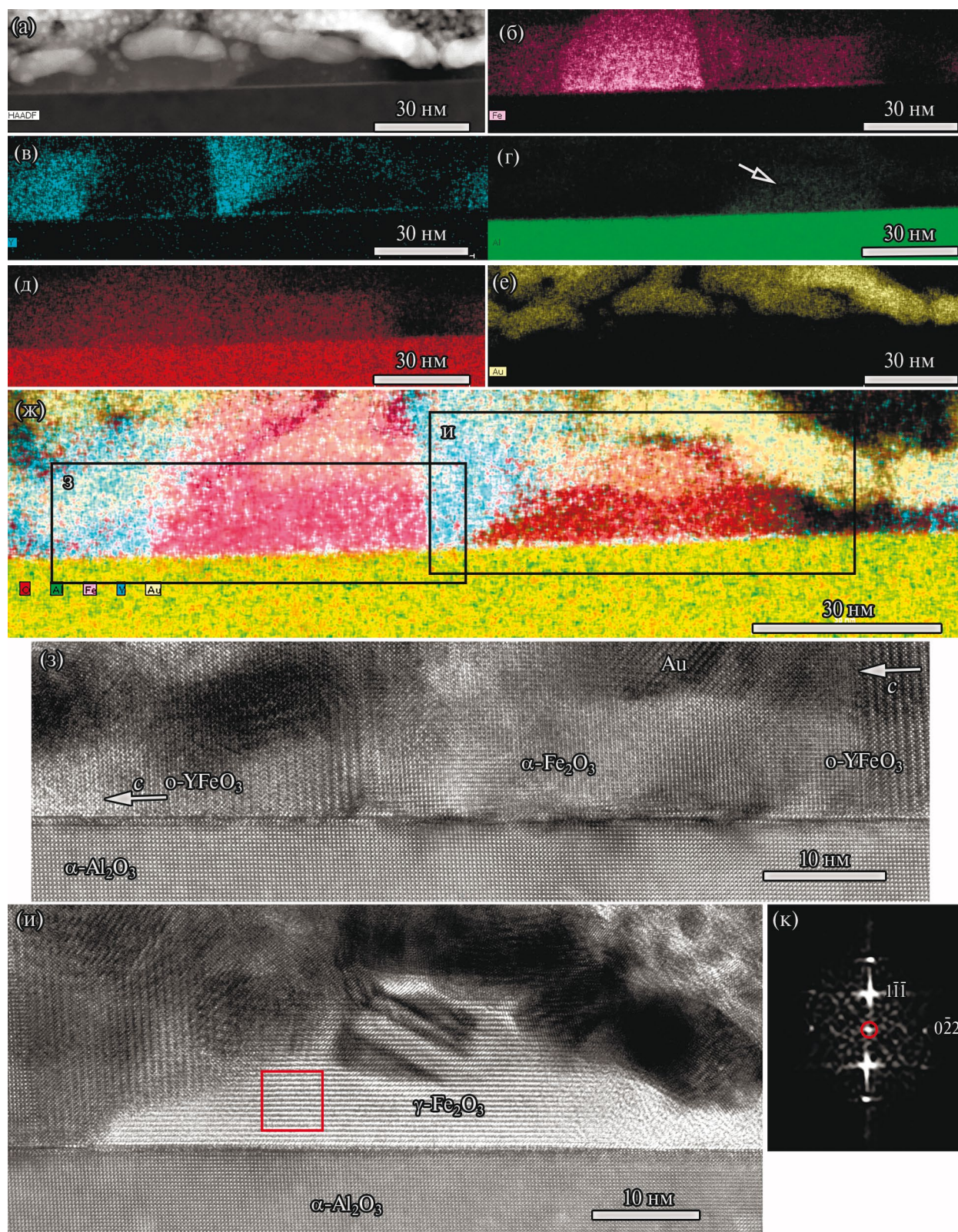


Рис. 8. Результаты ЭРМ-элементного картирования и ВР ПЭМ-изображения островков в пленке толщиной 3 нм: а — высокоугловое ПРЭМ-изображение. Карты распределения: б — Fe; в — Y; г — Al; д — O; е — Au; ж — комплексная элементная карта, цвета элементов соответствуют цветам на индивидуальных картах, прямоугольниками “з”, “и” обозначены области образца, ВР ПЭМ-изображения которых представлены на “з” и “и”. На “и” квадратом показана область, от которой был получен двумерный спектр Фурье, представленный на (к).

оксида железа на этом же изображении соответствует гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ориентацией, полностью совпадающей с ориентацией сапфировой подложки. Неожиданно оказалось, что кристаллическая структура островка оксида железа, расположенного рядом (БР ПЭМ-изображение которого представлено на рис. 8и), соответствует $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Необходимо отметить, что на карте распределения Al в области этого островка наблюдается слабый контраст (указан стрелкой на рис. 8г), свидетельствующий о присутствии Al в материале островка.

Анализ других БР ПЭМ-изображений частиц оксидов железа без огранки показал, что структура этих островов в основном соответствует гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Анализ БР ПЭМ-изображений образца с предполагаемой толщиной пленки 5 нм продемонстрировал присутствие островков o-YFeO_3 , ориентированных осью c перпендикулярно поверхности подложки (рис. 9). Ориентационные соотношения совпадают с c -ориентированными островками o-YFeO_3 , определенными выше для образцов с пленкой толщиной 3 нм.

На значительной части поверхности подложки образца обнаружен протяженный слой толщиной 4–5 нм. Этот слой ассоциирован с островком,

обозначенным цифрой “1” на рис. 4б и рис. 5б. Латеральные размеры таких островков – несколько мкм, и это соответствует результатам РЭМ. На рис. 10а и рис. 10б представлены БР ПЭМ-изображения среза образца с этим слоем. Двумерный спектр Фурье, полученный от БР ПЭМ-изображения этого слоя (рис. 10в), указывает на гексагональную фазу h-YFeO_3 , наблюдаемую в проекции оси зоны $[10\bar{1}0]$. Межплоскостное расстояние $d(0002) \approx 5.8 \text{ \AA}$ соответствует параметру $c/2$ [15]. Анализ изображений показал, что слой состоит из немного разориентированных доменов, в слое наблюдаются малоугловые границы, причем в большинстве случаев ориентация вектора c перпендикулярно поверхности подложки сохраняется. ЭРМ показывает небольшое превышение содержания Y – 24 ат. %.

Слой h-YFeO_3 не непрерывный, в нем присутствуют разрывы с “голой” поверхностью сапфира, запыленного Au.

Дальнейшие исследования выявили еще один тип частиц в образце, и одна такая частица представлена на рис. 11а и рис. 11б. Анализ спектра Фурье (рис. 11в) однозначно показал, что островок сформирован железиттриевым гранатом – $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Межплоскостное расстояние $d(002) \approx 0.61 \text{ нм}$.

Ориентационные соотношения в этом случае следующие:

$$\begin{aligned} (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (002)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (010)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}. \end{aligned} \quad (1)$$

На двумерных спектрах Фурье отмечается большая интенсивность рефлексов $004l$ по сравнению с рефлексами $04kl$, что может быть связано с небольшим отклонением в $1^\circ\text{--}2^\circ$ оси зоны железиттриевого граната от $[010]$. Это отклонение проявляется и на БР ПЭМ-изображениях как отсутствие симметрии четвертого порядка.

На рис. 11г и рис. 11д представлены изображения островка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, сформировавшегося с другими ориентационными соотношениями:

$$\begin{aligned} (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{1}32)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (112)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}. \end{aligned} \quad (2)$$

У островков с ориентацией относительно подложки (2) огранки нет. Причем в верхней части таких островков проявляется аморфная фаза. И в этом случае ЭРМ указывает на небольшое превышение содержания Y – 20 ат. %, содержание Fe – 28 ат. %.

В этой области образца понижено содержание O – 52 ат. %, что может объясняться высоким поглощением низкоэнергетичных квантов кислорода.

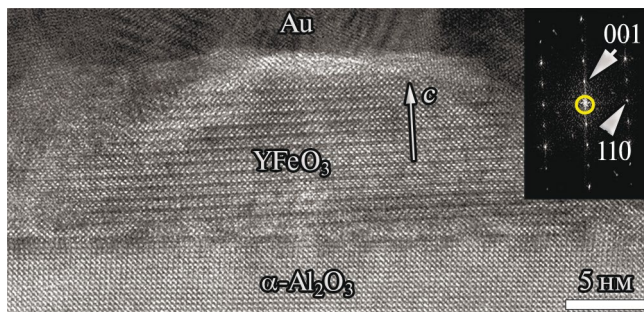


Рис. 9. БР ПЭМ-изображение поперечного сечения островка o-YFeO_3 образца с пленкой толщиной 5 нм. На вставке – двумерный спектр Фурье.

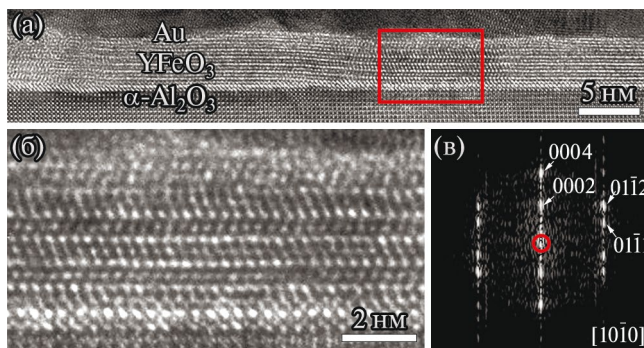


Рис. 10. (а) БР ПЭМ-изображение поперечного сечения образца с пленкой толщиной 5 нм с островком h-YFeO_3 , прямоугольником выделен участок, увеличенное изображение которого показано на (б) и соответствующий двумерный спектр Фурье на (в).

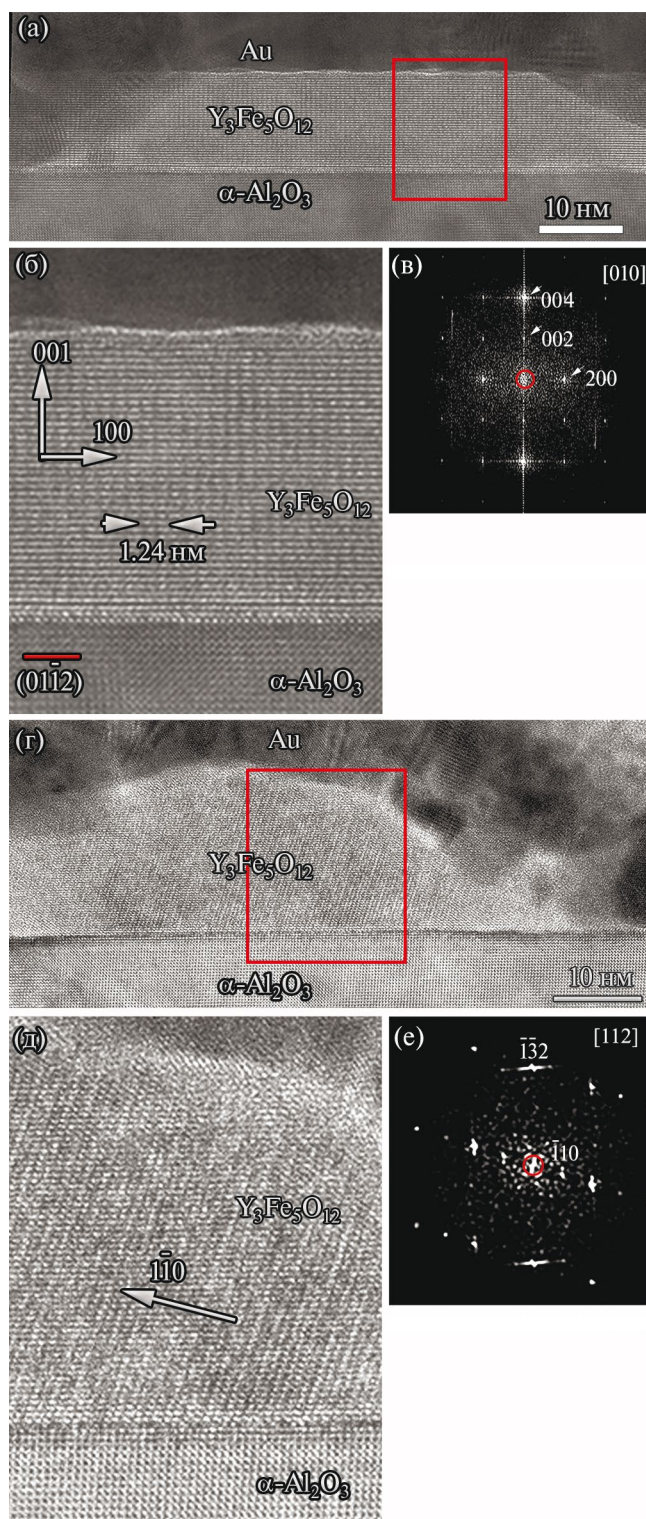


Рис. 11. ВР ПЭМ-изображения поперечного сечения образца с пленкой толщиной 5 нм с островками $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: а – ориентация (1); г – ориентация (2). Прямоугольниками выделены увеличенные области, показанные на (б) и (д), соответствующие двумерные спектры Фурье представлены на (в) и (е).

Высота островков превышает среднюю толщину сплошного слоя (рис. 10а) и составляет от 10 до 20 нм; ширина частиц от 40 до 100 нм.

Кроме $\alpha\text{-YFeO}_3$, h-YFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ВР ПЭМ-исследования выявили присутствие островков оксидов железа (рис. 12), подобных обнаруженным в образце с пленкой толщиной 3 нм, которые показаны на рис. 7д и рис. 8и и интерпретированы как маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Кроме вышеописанных частиц в образце с пленкой толщиной 5 нм встречались частицы оксидов железа, предположительно в других ориентациях, без характерных огранок. Часть из них, по данным ВР ПЭМ, были аморфными.

РЭМ (рис. 4) и ПЭМ / ПРЭМ-исследования показали, что морфология пленки с толщиной (по данным оптической профилометрии) 7 нм существенно отличается от морфологии пленок меньшей толщины.

Анализ ВР ПЭМ-изображений островков, один из которых вместе с двумерным спектром Фурье приведен на рис. 13, показал, что кристаллическая структура практически всех исследованных островков соответствует железоиттриевому гранату $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Высота островков – от 15 до 30 нм; ширина – от 50 до 100 нм. Морфология всех исследованных островков близка к показанной на рис. 13а, ориентация несколько различается. Было обнаружено 2 типа ориентационных соотношений:

- 1: $(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{2}62)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}$;
 $(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (215)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}$;
- 2: $(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{2}40)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}$;
 $(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (214)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}$.

И в этом образце в верхней части островков обнаружена аморфная фаза. Как и в образце с плен-

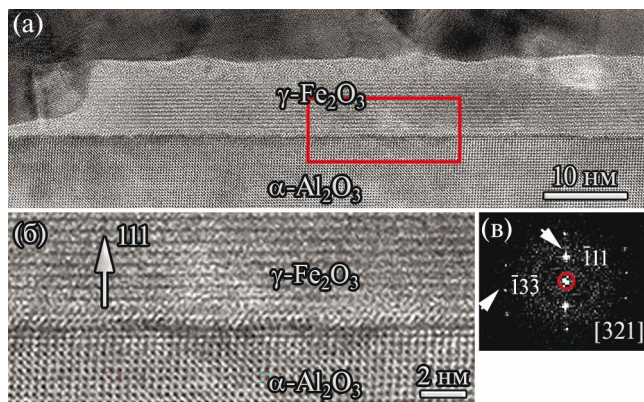


Рис. 12. ВР ПЭМ-изображение островка оксида железа на образце с пленкой толщиной 5 нм (а); прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой приведено на (б); на (в) представлен соответствующий двумерный спектр Фурье.

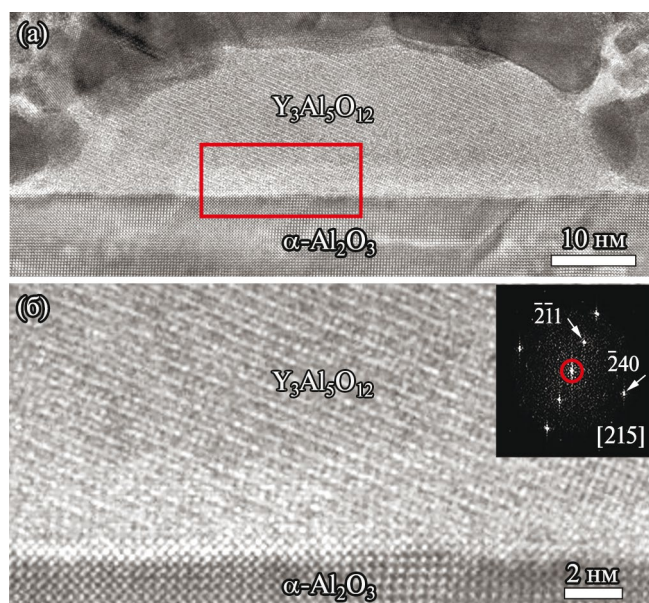


Рис. 13. (а) Типичное ВР ПЭМ-изображение островка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в пленке толщиной 7 нм, прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой приведено на (б). На вставке соответствующий двумерный спектр Фурье.

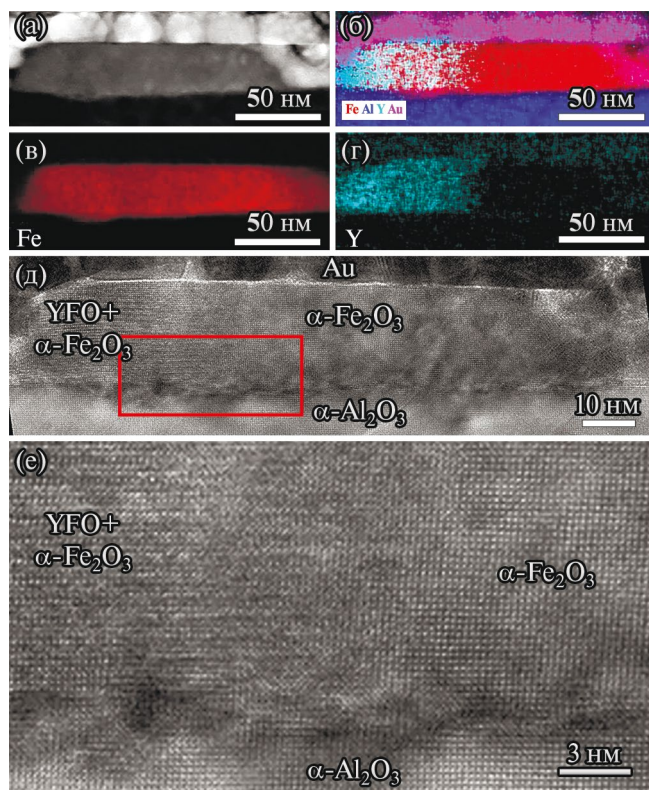


Рис. 14. (а) Темнопольное ПЭМ-изображение островка в пленке толщиной 7 нм, (б) карта распределения элементов для соответствующей области, (в) карта распределения Fe, (г) карта распределения Y, (д) ВР ПЭМ-изображение островка, прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой показано на (е).

кой толщиной 5 нм содержание Y выше номинального, и аморфная фаза может содержать Y.

Элементное ЭРМ-картирование и ВР ПЭМ отдельных островков показали, что в пленке формируются островки оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и пример представлен на рис. 14. Островок состоит из двух кристаллитов — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и кристаллической фазы YFO. Распределение всех элементов показано на рис. 14б, отдельно Fe и Y на рис. 14в и рис. 14г, соответственно. На рис. 14д представлено ВР ПЭМ-изображение островка, его увеличенная часть (выделена прямоугольником) на рис. 14е. Определены параметры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (для гексагонального описания): $a = 5.0 \text{ \AA}$, $c = 13.7 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$. Ориентация кристаллита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствует ориентации монокристалла сапфировой подложки. Рассогласование между межплоскостными расстояниями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет $\sim 5.6\%$. Определить кристаллическую иттрий содержащую фазу не удалось из-за наложения на нее кристаллита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Поперечный срез пленки толщиной (по данным оптической профилометрии) 50 нм представлен на рис. 15а.

Пленка фактически представляет собой доменный монокристалл. Анализ двумерного спектра Фурье показывает, что кристаллическая структура соответствует ортоферриту o-YFeO_3 . Пленка ориентирована осью с перпендикулярно поверхности подложки. Межплоскостные расстояния, измеренные по изображениям ВР ПЭМ (рис. 15б) и двумерным спектрам Фурье (рис. 15в), составляют $d(001) \approx 7.5 \text{ \AA}$, а $d(110) \approx 3.85 \text{ \AA}$.

На ПЭМ-изображении наблюдаются поры округлой формы. Для более детального исследования были получены темнопольные ПЭМ-изображения с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (рис. 15г). Поры, для которых характерен более темный контраст, сформированы как на границе раздела пленка / подложка, так и в объеме пленки, количества пор уменьшается с приближением к поверхности. Слой вблизи поверхности практически не содержит пор. На границе с подложкой поры имеют форму полусфер.

Энергодисперсионный микроанализ показал, что в порах (рис. 15а) обнаружено присутствие Ag. Можно предположить, что Ag попал в пленку на стадии ее формирования в аморфном состоянии. При отжиге в момент кристаллизации за счет большей плотности кристаллической фазы o-YFeO_3 и происходит образование пор.

Проведенные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования пленок ортоферрита иттрия толщиной от 3 нм до 10 нм позволили установить, что происходит многофазная кристаллизация с формированием различных

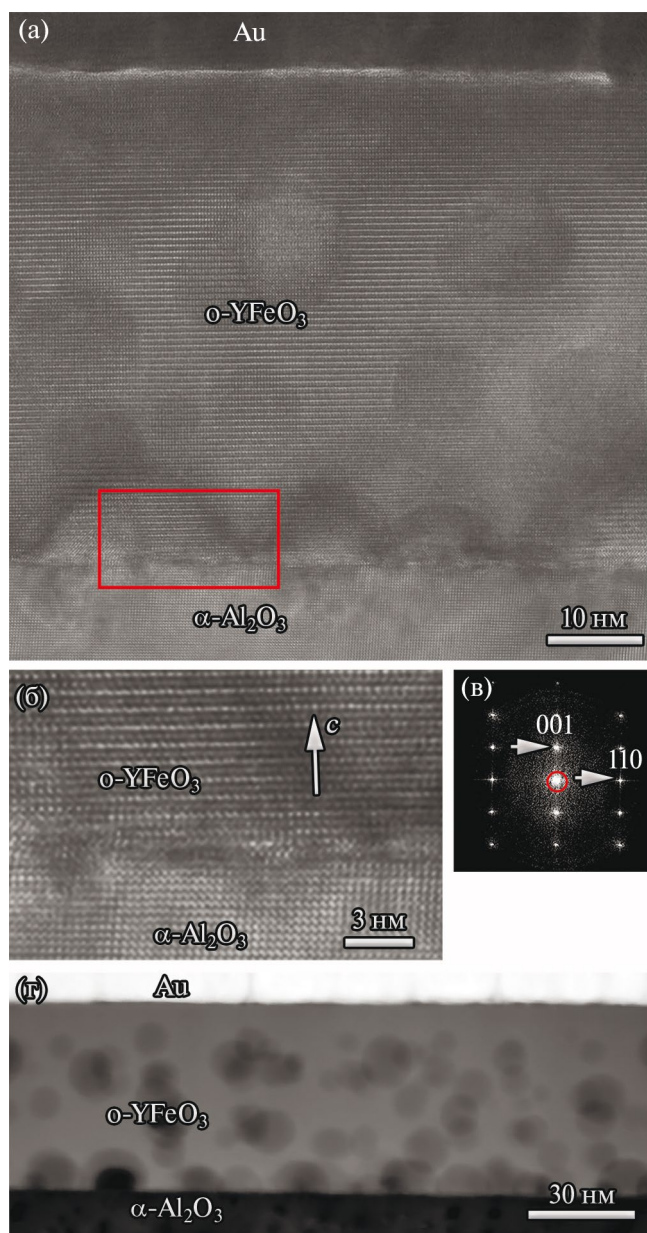


Рис. 15. (а) ВР ПЭМ-изображение поперечного сечения пленки толщиной 50 нм, прямоугольником показана область, увеличенное изображение которой представлено на (б), (в) двумерный спектр Фурье от пленки, соответствующий $o\text{-YFeO}_3$; (г) темнопольное ПРЭМ-изображение с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы.

структурных оксидов железа (в модификации как гематита, так и маггемита), железойттриевого граната, а также ортоферрита иттрия в гексагональной и орторомбической модификациях. Показано, что на начальной стадии кристаллизации (ультратонкие пленки толщиной 3–5 нм), происходит фазовое расслоение на оксиды железа — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, растущий эпитаксиально на r -плоскости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ввиду их согласованности по параметрам кристаллической решетки и пространствен-

ной группы), и / или маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также на нестехиометричную фазу $o\text{-YFeO}_3$ или фазу $h\text{-YFeO}_3$. Обе последние фазы обогащены иттрием. Вероятно, избыток иттрия встраивается в междоузлия решетки $YFeO_3$ орторомбической модификации, что приводит к искажению параметров решетки, которое наблюдается по данным рентгеновской дифракции. Удивительно, но ориентация оси c фазы $o\text{-YFeO}_3$ относительно подложки может быть разной: часть частиц сформирована с осью c перпендикулярно подложке, другая — параллельно. Также удивительным является одновременное образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такое фазовое расслоение может быть связано с двумя причинами:

1) с различным элементным составом первого слоя на поверхности сапфира: Fe-O или Y-O и

2) твердотельной реакцией оксидов железа с подложкой из сапфира с образованием маггемита.

Окончательные причины фазового расслоения будут рассмотрены в следующей работе.

Наличие большого числа различных структурных фаз, которые кристаллизуются из аморфных пленок, получаемых при распылении мишени $o\text{-YFeO}_3$, при толщинах до 5 нм может быть также связано с сильно неравновесным состоянием во время быстрой кристаллизации в ходе отжига образцов при температуре 1073 К. И если при толщине пленки до 7 нм напряжения, возникающие при кристаллизации во время отжига, приводят к фазовому расслоению, то при больших толщинах релаксация происходит исключительно за счет формирования дислокаций на границе раздела.

С ростом толщины пленок (более 10 нм) при длительном отжиге влияние напряжений на границе раздела пленка / подложка ослабевает, и кристаллизация происходит более гомогенно с более равномерным распределением элементов. В итоге происходит формирование пленки $o\text{-YFeO}_3$ на r -плоскости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с незначительными вкраплениями поликристаллического железно-иттриевого граната.

Важно отметить, что кристаллографические параметры решетки, зарегистрированные с помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии для фазы $h\text{-YFeO}_3$ в ориентации (0001), довольно сильно отличаются от параметров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при r -ориентации. Как отмечалось выше:

$$d(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \approx 0.348 \text{ нм};$$

$$d(0002)_{h\text{-YFeO}_3} \approx 0.587 \text{ нм};$$

$$d(0004)_{h\text{-YFeO}_3} \approx 0.293 \text{ нм}.$$

В то время как $d(002)_{\text{o-YFeO}_3} \approx 0.380$ нм ближе к параметрам кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Симметрия поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с углом 86° между плоскостями $(01\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}2)$ не совпадает с углами 60° между плоскостями $(1\bar{1}00)$ и $(01\bar{1}0)$ h-YFeO_3 . Вероятно, это также стимулирует рост пленки только в модификации o-YFeO_3 после достижения критической толщины.

ВЫВОДЫ

С помощью методов рентгеновской дифрактометрии в геометриях *out-of-plane* и *in-plane* и электронной микроскопии (РЭМ, ПРЭМ, ВР ПЭМ и ЭРМ) проведены структурные исследования тонких пленок YFO , выращенных на *r*-плоскости кристаллических подложек $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом магнетронного напыления и подвергнутых послойному высокотемпературному отжигу.

Проведенные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования пленок ортоферрита иттрия толщиной от 3 нм до 50 нм позволили проследить изменение их микроструктуры. Начальные стадии кристаллизации таких пленок характеризуются сильным влиянием подложки на формирование пленок и быстрой кристаллизацией с ограниченной из-за размеров частиц диффузией. Быстрая кристаллизация сопровождается неравновесным состоянием системы и вызывает образование кластеров (частиц) различных структурных фаз, таких как o-YFeO_3 , h-YFeO_3 , оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также железойттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. При достижении критической толщины в 7–10 нм происходит смена механизма кристаллизации с преимущественным образованием упорядоченной пленки o-YFeO_3 (001) и последующим уменьшением количества структурных дефектов.

Авторы выражают благодарность О.А. Кондратьеву за помощь в проведении рентгенодифракционных исследований.

Эксперименты по рентгеновской диагностике на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт” и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075–15–2021–1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Работы в ИФМ УрО РАН выполнены в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема “Функция” № 122021000035–6).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ik Jae Leea, Jae-Yong Kim, Chungjong Yu, Chang-Hwan Chang, Man-Kil Joo, Young Pak Lee, Tae-Bong Hur and Hyung-Kook Kim.* Morphological and structural characterization of epitaxial $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) deposited on Al_2O_3 (0001) by dc sputter deposition // *J. Vac. Sci. & Tech.* 2005. V. 23. P. 1450–1455.
2. *Andreeva M., Baulin R., Nosov A., Gribov I., Izyurov V., Kondratev O., Subbotin I., Pashaev E.* Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO_3 Film // *Magnetism.* 2022. V. 2. P. 328–339.
3. *Suhir E.* Predicted Thermal- and Lattice-Mismatch Stresses / In: *Handbook of Crystal Growth. Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques.* V. III, Part A. Second Edition. Editor-in-Chief Tatau Nishinaga. Volume Editor Thomas F. Kuech. Elsevier, 2015. P. 983–1005.
4. *Chesnokov Yu.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V., Pashaev E.M., Subbotin I.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.* Microstructure of periodic metallic magnetic multilayer systems // *Thin Solid Films.* 2017. V. 632. P. 79–87.
5. *Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., and Ustinov V.V.* The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // *Physica B: Condens. Matter.* 2019. V. 573. P. 28–35.
6. *Sukhorukov Yu.P., Nosov A.P., Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Telegin A.V., Favre-Nicolin E., and Ranno L.* The influence of magnetic and electronic inhomogeneities on magnetotransmission and magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ films // *J. Appl. Phys.* 2005. V.97. P. 103710–103714.
7. *Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y.* Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 15005–15061.
8. *Bar'yakhtar V.G., Ivanov B.A., and Chetkin M.V.* Dynamics of domain walls in weak ferromagnets // *Sov. Phys. Uspekhi.* 1985. V. 28. P. 563–588.
9. *Eibschutz M., Shtrikman S., and Treves D.* Mossbauer Studies of Fe57 in Orthoferrites // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. P. 562–577.
10. *Gorodetsky G., Shtrikman S., Tenenbaum Y., and Treves D.* Temperature Dependence of the Susceptibility Tensor of a Weak Ferromagnet: YFeO_3 // *Phys. Rev.* 1969. V. 181. P. 823–828.
11. *Zhang R., Xiong S., Gong M., Wang X., Yu C., Lan J.* Influence of substrate orientation on structural, ferroelectric and piezoelectric properties of hexagonal YFeO_3 films // *J. Electroceramics.* 2018. V. 40. P. 156–161.
12. *Kumar N., Prasad S., Misra D.S., Venkataramani N., Bohra M., Krishnan R.* The influence of substrate temperature and annealing on the properties of pulsed laser-deposited YIG films on fused quartz substrate // *J. Magn. Magn. Mat.* 2008. V. 320. P. 2233–2236.
13. *Qiuping Fu, Naifeng Zhuang, Xiaolin Hu and Jianzhong Chen.* Substrate influence on the structure and proper-

- ties of YbFeO_3 films. // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 126120.
14. *Coppens P., Eibschuetz M.* Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19. P. 524–531.
 15. *Nakatsuka A., Yoshiasa A., Takeno S.* Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure // *Acta Crystallogr. B*. 1995. V. 51. P. 737–745.
 16. *Finger L.W., Hazen R.M.* Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , and V_2O_3 to 50 kbars // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 5362–5367.
 17. *Solano E., Frontera C., Puig T., Obradors X., Ricart S., Ros J.* Neutron and X-ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. V. 47. P. 414–420.
 18. *Li J., Singh U.G., Schladt T.D., Stalick J.K., Scott S.L., and Seshadri R.* Hexagonal $\text{YFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$: Nonperovskite Host Compounds for Pd^{2+} and Their Catalytic Activity for CO Oxidation // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 6567–6576.
 19. *Greaves C.* A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chem.* 1983. V. 49. P. 325–333.
 20. *Montoro V.* Miscibilità fra gli ossidi salini di ferro e di manganese // *Gazz. Chim. Ital.* 1938. V. 68. P. 728–733.
 21. *Дворянкина Г.Г., Пинскер З.Г.* Электронографическое исследование Fe_3O_4 // *ДАН*. 1960. Т. 132. С. 110–113.
 22. *Verwey E.J.W., Heilmann E.L.* Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 15. P. 174–180.
 23. *Michel A., Chaudron G., and Benard J.* Properties of non-metallic ferromagnetic compounds // *J. Phys. Radium*. 1951. V. 12. P. 189–201.