Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Митлина, В. В. Молчанов, А. Е. Лёвин, Е. В. Кривошеева, Ю. В. Великанова, Деформационные эффекты в эпитаксиальных феррошпинелях, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2002, выпуск 16, 122–128

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu109>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.82.47.9

26 апреля 2023 г., 13:29:11

Физика твердого тела

УДК 539.216.2: 537.622.6

Л.А.Митлина, В.В.Молчанов, А.Е.Лёвин, Е.В.Кривошеева, Ю.В.Великанова

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЯХ

Рассматривается возможность релаксации термических напряжений в пленках феррошпинелей путем образования и перестройки дислокационных ансамблей. Показано, что деформационные субструктуры монокристаллических пленок магний-марганцевого феррита по мере увеличения термических напряжений возникают не случайным образом, а в определенной последовательности. Происходит переход отдельных дислокаций к их группам к более сложным образованиям. Скопление дислокаций осуществляется в системе $\{110\} < \bar{1}\bar{1}0 >$. В пленках многокомпонентного литиевого феррита реализуются условия релаксации термических напряжений путем двойникования.

В кристаллических твердых телах релаксация напряжений может осуществляться рождением и миграцией точечных дефектов, рождением и движением дислокаций, образованием и перестройкой дислокационных ансамблей, рождением и перемещением дисклиниаций и их ассоциатов, перестройкой и миграцией границ различного рода (блочных, межзеренных и др.) и нарушением сплошности, т.е. образованием трещин [1].

Поскольку дислокации и дислокационные ансамбли влияют на магнитные и электрические свойства гетероэпитаксиальных феррошпинелей [2,3], то необходимость изучения условий их формирования очевидна для прогнозирования свойств, определяющих техническое применение.

Данная работа является продолжением работ [2,3-5] по изучению общих закономерностей и физических особенностей дефектообразования при газофазной эпитаксии феррошпинелей.

В работе решаются следующие задачи:

- выяснение механизмов релаксации термических напряжений в монокристаллических пленках различного состава;
- выявление факторов, затрудняющих релаксацию термических напряжений путем пластической деформации.

Объекты и методы исследования. Монокристаллические пленки исходного состава $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ с различными значениями x и $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с добавками Zn, Bi, Ti выращены методом химических транспортных реакций на (001) плоскости оксида магния при температурах синтеза $T_c=1170-1470K$ с последующей закалкой в атмосфере воздуха со скоростью 3-5 град/с. По данным рентгенографического и микроструктурного анализов все исследуемые образцы однофазны и имеют структуру шпинели.

Дислокационная структура пленок феррошпинелей выявлялась методом избирательного химического травления в кипящем растворе $HCl:H_2O=1:1$

Результаты эксперимента и их обсуждение. Классификация дислокационных субструктур и последовательности их эволюции. Результирующая дислокационная структура эпитаксиальных феррошпинелей существенно зависит от скорости, от температуры синтеза и скорости охлаждения по окончании процесса наращивания [6]. Это означает, что термические напряжения, возникающие в гетероструктуре феррит-оксид магния, в процессе их охлаждения также могут релаксировать с образованием дислокаций и перестройкой дислокационных ансамблей.

Процесс пластической деформации характеризуется кристаллографичностью, заключающейся в том, что деформация кристаллов осуществляется путем относительного перемещения их разных частей по определенным кристаллографическим плоскостям вдоль определенных

кристаллографических направлений [7]. Феррошпинели имеют слегка искаженную гранецентрированную плотно упакованную решетку.

В кристаллах с ГЦК решеткой наиболее вероятны дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$, плоскостями скольжения являются плоскости $\{111\}$. Однако для нестехиометрических феррошпинелей [8] первичной системой скольжения является система $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Объясняется это тем, что октаэдрические катионные вакансии во время деформации диффундируют к дислокациям, делая благоприятным для скольжения плоскости $\{110\}$.

В силу технологических условий монокристаллические пленки магний-марганцевых ферритов, полученных методом химических транспортных реакций, являются нестехиометрическими [9]. Об этом свидетельствуют и данные рентгенографического анализа на исследуемых образцах. Таким образом, скольжение дислокаций в рассматриваемом случае должно происходить по плоскостям $\{110\}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$.

В системе $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ для точечной симметрии кристалла $m\bar{3}m$ (к этой системе относятся феррошпинели) должны действовать шесть различных систем скольжения [10].

1. $\{110\}\langle \bar{1}10 \rangle$	2. $\{\bar{1}10\}\langle 110 \rangle$	3. $\{011\}\langle 01\bar{1} \rangle$
4. $\{01\bar{1}\}\langle 011 \rangle$	5. $\{\bar{1}01\}\langle 010 \rangle$	6. $\{101\}\langle 010 \rangle$

При направлении деформирующей силы вдоль $\langle 010 \rangle$ напряжение сдвига возникает в четырех из шести возможных зон скольжения. Скалывающее напряжение определяется по формуле

$$\tau = \sigma \cos \varphi_0 \cos \lambda_0,$$

где τ - приложенное напряжение, φ_0 - угол между силой и нормалью к плоскости скольжения, λ_0 - угол между силой и направлением скольжения. Для системы скольжения $\{1\bar{1}0\}\langle 110 \rangle$: $\varphi_0=45^\circ$, $\lambda_0=45^\circ$ и $\tau \sim \sigma/2$. Аналогичные рассуждения показали, что для систем скольжения $\{1\bar{1}0\}\langle 110 \rangle$, $\{011\}\langle 0\bar{1}1 \rangle$, $\{0\bar{1}1\}\langle 011 \rangle$ скалывающее напряжение также равно $\sigma/2$. Оставшиеся две системы скольжения для плоскостей $\{101\}$ и $\{\bar{1}01\}$ не реализуются, так как $\cos \varphi_0 = 0$. Из приведенного анализа следует, что первые две системы скольжения пересекают плоскость (001) под углом 90° , а остальные - под углом 45° .

Исследования дислокационной структуры методом избирательного травления на поверхности пленок исходного состава $Mg_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ [1], для которого термические напряжения преобладают над остальными типами внутренних напряжений [4], показало, что релаксация внутренних напряжений в них проходит последовательные стадии пластической деформации в системе $\{110\}\langle 0\bar{1}1 \rangle$ по мере роста температуры синтеза T_c и скорости их $v_{охл.}$.

Изменяя технологические условия T_c и $v_{охл.}$, получили образцы с различным типом дислокационной структуры. Условно для дальнейшего анализа все образцы по характеру дислокационной структуры разбиты на 5 типов.

Образцы первого типа синтезированы при температуре 1170-1220K, т.е. $T_c/T_{пл} \sim 0,55$, $v_{охл.} \sim 5$ град/с, они имеют хаотическое распределение дислокаций (рис.1,а) по поверхности, либо отдельные короткие ряды (рис.1,б).

Р и с.1. Дислокационная структура пленок $Mg_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ первого типа:
а - хаотическое распределение дислокаций; б - короткие скопления, $\times 1500$

Для образцов второго типа ($T_c \sim 1370K$, $v_{охл.} \sim 5$ град/с) наряду с одиночными рядами встречаются параллельные ряды ямок травления (рис.2, а), а также отдельные короткие ряды ямок травления, развернутые под некоторым углом к направлению $[110]$ (рис.2, б).

Такие сложные дислокационные структуры могут возникать при взаимодействии дислокаций, лежащих в параллельных плоскостях скольжения. Образование подобных мультипольных конфигураций обычно происходит при высокотемпературной пластической деформации ($T_c/T_n \sim 0,65$), когда идет интенсивный процесс переползания дислокаций.

Р и с.2. Мультипольные конфигурации, характерные для образцов второго типа, х1500

У кристаллов третьего типа ($T_c \sim 1270\text{K}$, $v_{\text{охл.}} \sim 10\text{град/с}$) дислокации расположены в полосах, идущих в направлениях $[110]$ (рис.3), где их плотность достигает $\sim 10^{11}\text{м}^{-2}$, в то время как между этими полосами плотность дислокаций составляет $(5 \div 10) \cdot 10^8\text{м}^{-2}$.

Р и с.3. Дислокационная структура образцов третьего типа:
а - ряды дислокаций; б - макрополосы дислокаций, х650

Расстояние между полосами имеет величину 20-30мкм. Подобное упорядочение дислокаций может быть результатом полигонизации дислокаций, либо преимущественной генерацией дислокаций источниками типа Франка-Рида в плоскостях скольжения $\{110\}$.

Для образцов четвертого типа ($T_c \sim 1370\text{K}$, $v_{\text{охл.}} \sim 3\text{град/с}$) (рис.4) характерно образование коротких скоплений дислокаций в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Подобная дислокационная структура возникает в том случае, если в процесс скольжения включаются системы $\{110\} < 1\bar{1}0 >$ и $\{011\} < 01\bar{1} >$. Следы выхода этих плоскостей на плоскость (001) и образуют наблюдаемую структуру.

Р и с.4. Дислокационная структура образцов четвертого типа:
а - х650; б - х1500

Для образцов пятого типа ($T_c \sim 1370\text{K}$, $v_{\text{охл.}} \sim 10\text{град/с}$) наблюдаются ряды ямок травления краевых вдоль $[110]$ и винтовых дислокаций вдоль $[010]$ (рис.5). Возникновение этих рядов связано активизацией процесса скольжения в системах $\{110\}\langle 110\rangle$ и $\{0\bar{1}1\}\langle 011\rangle$.

Для пленок марганцевого феррита не удается в широких пределах проварьировать дислокационную структуру технологическими условиями. Наблюдается хаотическое распределение дислокаций и скопление дислокаций различной плотности, имеющих весьма сложную конфигурацию (рис.6). Выясним, каковы возможные причины такого поведения дислокационной структуры пленок феррошпинелей в зависимости от технологии синтеза и химического состава.

Р и с.5. Дислокационная структура образцов пятого типа:
а - клубки дислокаций; б - макрополосы дислокаций вдоль $[110]$ и $[010]$, $\times 650$

Из анализа картин травления (см. рис.1, а и рис.6) видно, что геометрия ямок травления зависит от состава. Ямки травления пленок магний-марганцевого феррита имеют в основном пирамидальную форму. Из стандартной проекции кубического кристалла избирательное травление плоскостей типа $\{110\}$ должно давать на плоскости (001) квадратные пирамидальные ямки травления. Стороны квадрата должны быть параллельны двум направлениям $\langle 010\rangle$, что мы и имеем в данном случае. Ямки травления пленок магний-марганцевого феррита отвечают плоскостной симметрии кристалла.

Р и с. 6. Типы дислокационных структур для пленок исходного состава MnFe_2O_4 :
а - $\times 1500$; б - $\times 650$ (хаотическое распределение и короткие скопления дислокаций);
в - $\times 650$; г - $\times 150$ (скопления дислокаций сложной конфигурации)

Форма ямки травления пленок марганцевого феррита – конические пирамиды – не соответствует плоскостной симметрии кристалла, что косвенно указывает на повышенную концентрацию примесных атомов на дислокациях. Наличие примесных атмосфер может приводить к замораживанию релаксации напряжений на определенном уровне [11].

Факторы, затрудняющие релаксацию термических напряжений. Основной фактор, затрудняющий релаксацию напряжений, – барьеры для зарождения и движения дислокаций. Естественный порог, который должна преодолеть дислокация, перемещающаяся в плоскости скольжения, обусловлен наличием сопротивления движущейся дислокации в идеальной решетке (сила Пайерлса) [7]. Связанное с этим значением τ_p для полных кристаллов, к которым относятся феррошпинели, принимается равным $(10^{-3} \div 10^{-4})G$ (G – модуль сдвига), что соответствует для исследуемых составов $\sim (53,6 \div 3,36)$ МПа. Напряжения несоответствия и термические напряжения [4] превышают на 2-3 порядка τ_p для всех составов, что не позволяет объяснить зависимость степени релаксации внутренних напряжений от состава и технологических условий.

Торможение дислокации, движущейся в плоскости скольжения может быть обусловлено дислокационными линиями, пересекающими плоскость скольжения или различного рода стопорами, расположенными в плоскости скольжения. Для того, чтобы дислокация преодолела стопоры, расположенные на расстоянии L , необходимо приложить напряжение $\tau_0 \sim \frac{Gb}{L}$ [7], где b – вектор Бюргерса дислокаций.

Межфазная граница феррита и оксида магния, с одной стороны, представляет собой источник дислокаций, с другой стороны, она может являться стопором для дислокаций, скользящих в плоскостях, пересекающих гетерограницу.

Согласно [12] расстояние между дислокациями несоответствия при параллельной ориентации решеток определяется соотношением $L = \frac{|b_1|}{f}$, где f – несоответствие решеток подложки и пленки, $|b_1|$ – проекция краевой компоненты вектора Бюргерса. Наиболее эффективными дислокациями несоответствия являются чисто краевые дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости раздела. Но плоскость (001) не является плоскостью скольжения для феррошпинелей, где реализуются системы скольжения $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$, поэтому дислокации несоответствия в феррошпинелях должны иметь вектор Бюргерса, расположенный под углом 45° к поверхности раздела. С учетом направления вектора Бюргерса критическое расстояние между дислокациями несоответствия при условии, что все напряжения несоответствия релаксируют за счет образования дислокаций, будет в пленках марганцевых ферритов $L \sim 0,1$ мкм, в магний-марганцевых $L \sim 0,17$ мкм, что сказывается на величине t_1 для этих ферритов.

Зная упругие постоянные оксида магния и феррита [13], учитывая сложную зависимость коэффициента линейного расширения от температуры для оксида магния [14], нетрудно рассчитать внутренние напряжения в пленке в зависимости от температуры, воспользовавшись формулой [15]:

$$\sigma_{\Delta a} = \frac{E}{1-\nu} \left[\frac{a_1^T - a_1^{T_0}}{\bar{a}_1} - \frac{a_2^T - a_2^{T_0}}{\bar{a}_2} \right],$$

где E – модуль Юнга; ν – коэффициент Пуассона; a_1^T и a_2^T – периоды решетки подложки и эпитаксиального слоя при температуре выращивания; $a_1^{T_0}$ и $a_2^{T_0}$ – то же при температуре измерения; $\bar{a}_1, \bar{a}_2$ – средние значения периодов решетки подложки и слоя в исследуемом интервале температур. Примеры такого расчета приведены на рис.7-9.

Из рис.7 видно, что термические напряжения для пленок Mg-Mn феррита в широком интервале температур превышают τ_c , что и определяет богатый спектр дислокационных конфигураций для данного состава в зависимости от технологических условий. Для пленок марганцевого феррита термические напряжения превышают τ_c в более узком и низком интервале температур (см. рис.8). Поскольку скорость движения дислокаций в этом интервале мала ($10^{-7} \div 10^{-9}$) мс^{-1} [16], то по чисто кинетическим причинам термические напряжения могут релаксировать лишь в незначительной степени, вызывая в основном упругую деформацию. Всё это способствует «замораживанию» релаксации внутренних напряжений в пленках марганцевых ферритов на более

ранней стадии пластической деформации и приводит к более высокому уровню остаточных напряжений [5]. Не исключено, что дополнительным источником внутренних напряжений в пленках марганцевых ферритов являются ионы Mn^{3+} , вызывающие химическую и структурную неоднородность кристалла.

На поверхности пленок многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели толщиной более 10 мкм наблюдается тончайшая штриховка (рис.10). Образование данной структуры связывается с механическим двойникованием. В пленках литиевого феррита напряжения несоответствия порядка предела прочности [4]. Критический радиус островка-зародыша значительно меньше минимальной толщины сплошного слоя [5], в результате чего релаксация напряжений несоответствия путем введения дислокаций несоответствия должна происходить на стадии коалесценции зародышей. Поскольку $f_0 \ll f_{пр}$, то напряжения несоответствия должны релаксировать практически полностью. Максимум термических напряжений и условие $\frac{\sigma_{\Delta\alpha}}{2} \leq f \tau_c$ приходится на 470-670 К (см. рис.9), что составляет от температуры плавления ~0,26. При таких температурах деформация скольжением затруднена и могут реализоваться условия для релаксации напряжений путем двойникования: наличие концентраторов высоких напряжений (межфазная граница), относительная температура ниже порога пластичности, низкая энергия двойниковых границ [4].

Движущей силой процесса перестройки дислокационных субструктур является стремление к относительному минимуму полной энергии дислокационной подсистемы [1]. Она складывается из энергии отдельных дислокаций и энергии их взаимодействия. При перестройке одной субструктуры в другую меняются оба вклада, причем таким образом, что при данной плотности дислокаций энергия вновь образованной субструктуры ниже предшествующей.

Основной вклад в энергию субструктуры вносит упругая энергия дислокаций Δu :

$$\Delta u = \frac{\rho G b^2}{4\pi} \ln \frac{L}{r_0}.$$

Р и с. 7. Зависимость термических напряжений от температуры в пленках $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$, при охлаждении:

1 – от 1370 К; 2 – от 1270 К; 3 – от 1170 К

Р и с. 8. Зависимость термических напряжений от температуры в пленках $MnFe_2O_4$ при охлаждении:

1 – от 1370 К; 2 – от 1270 К; 3 – от 1170 К

Р и с. 9. Зависимость ТН от температуры в пленках многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели при охлаждении: 1 – от 1370 К; 2 – от 1270 К; 3 – от 1170 К

Р и с. 10. Микроструктура поверхности пленок многокомпонентного феррита на основе литиевой шпинели, $\times 1500$

расстояния в субграницах.

Такой характер процессов формировался дислокационной субструктурой монокристаллических пленок феррошпинелей и свидетельствует о самоорганизации. Пластическое течение в процессе их синтеза и охлаждения можно рассматривать как процесс, снижающий уровень упругих напряжений.

Здесь r_0 – радиус ядра дислокаций, L – радиус экранирования упругого поля дислокаций.

Эта последняя величина – самая важная в процессе формирования последовательности превращений субструктуры. Она убывает в порядке следования субструктуры с ростом скалярной плотности дислокаций, по крайней мере до той части дислокаций, которые участвуют в образовании характерных особенностей каждой новой субструктуры: хаос, клубка, стенки ячеек, субграницы полосовой субструктуры.

Величина L для новой хаотической субструктуры – порядка размера зерна, для ячеистой и ячеисто-сетчатой – порядка ширины стенок ячеек или ширины, для полосовой – порядка междислокационного

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Конева Н.А., Козлов Э.В. Физическая природа стадийности пластической деформации // Изв. вузов. Физика. 1990. №2. С. 89-106.
2. Митлина Л.А., Пец А.В., Молчанов В.В. Анизотропия пленочных монокристаллов магний-марганцевого феррита, наводимая пластической деформацией // Изв. вузов. Физика. 1982. №3. С. 31-34.
3. Митлина Л.А., Харламов А.Д., Колосова И.В., Лёвин А.Е. Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестн. СамГТУ. Сер. Физ.-мат. науки. 1998. Вып.6. С.47-54.
4. Митлина Л.А., Лёвин А.Е., Валюженич М.К. Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей // Вестн. СамГТУ. Сер. Физ.-мат. науки. 2000. Вып.9. С.77-88.
5. Митлина Л.А., Лёвин А.Е., Кривошеева Е.В. Механизмы дефектообразования при гетероэпитаксии феррошпинелей // Вестн. СамГТУ. Сер. Физ.-мат. науки. 2001. Вып.12. С. 114-123.
6. Aleksandrov L.N., Mitlina L.A., Vasilyev A.L., Mikhailov V.A. Dislocation structure of epitaxial ferro-spinel films// Cryst. Res. Technol. 1986. Vol.20. №1. P.89-95.
7. Хирт Дж., Ложье И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
8. Орлов А.И., Семенов В.Е. Структура расщепленных дислокаций в ферритах с решеткой шпинели// Кристаллография. 1968. Т.13. №3. С.462-470.
9. Люшкин В.В. Исследование процесса выращивания монокристаллических пленок методом химического переноса в малом зоре: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук/ Ленингр. политехн. ин-т. Л., 1967. С.17.
10. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. С.496.
11. Мильвидский М.П., Освенский В.Б., Шифрин С.С. Влияние легирования на формирование дислокационной структуры кристаллов полупроводников// 6-я Междунар. конф. по росту кристаллов: Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1980. Т.2. С.201-204.
12. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка. 1983. С.304.
13. Яковлев Ю.М., Инделев С.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Советское радио, 1975. С.360.
14. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. М: Наука, 1982. С.632.
15. Устинов В.М., Захаров Б.Г. Макронапряжения в эпитаксиальных структурах на основе соединений A^3B^5 // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. М.: ЦНИИ Электроника, 1977. Вып. 4. С.1-34.
16. Митлина Л.А., Молчанов В.В., Посыпайко А.Д., Михайлов В.А. Движение дислокаций в пленках феррошпинелей. Куйбыш. политехн. ин-т. Куйбышев, 1985. 7 с. Деп. в ВИНТИ 30.01.85. №894.