Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. А. Митлина, Физико-химические основы получения, дефектность структуры и свойства монокристаллических пленок феррошпинелей (обзор), *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 30, 114–149

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu316>

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: 54.209.52.79

26 апреля 2023 г., 17:09:03

Физика твердого тела

УДК 539.216.2:537.622.6

Л.А. Митлина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ДЕФЕКТНОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ (ОБЗОР)

Проведен анализ закономерностей роста, дефектообразования, релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей на кристаллы MgO. Рассмотрено влияние степени дефектности структуры на электрические и магнитные свойства пленок феррошпинелей. Определены условия оптимизации магнитных параметров пленок, пригодных для СВЧ-устройств.

Монокристаллические ферритовые пленки привлекают внимание исследователей в связи с возможностью наблюдения некоторых физических свойств, которые затруднительно изучать в объемных кристаллах, и с технологическими преимуществами при использовании их для создания различного рода устройств техники [1-4]. Особый интерес представляет перспектива использования монокристаллических пленок феррошпинелей с малыми магнитными и диэлектрическими потерями и высокой намагниченностью [5-10].

Развитие пленочной технологии феррошпинелей базируется в основном на методе получения из газовой фазы. Метод прост в аппаратном оформлении [11-13]. Химическая же кристаллизация является сложным процессом [14-16], что приводит к несоответствию исходной шихты и синтезируемой пленки [17,18] и создает трудности получения заданного состава. Кроме того, эпитаксиальная технология ограничивает получение бездефектных пленок, так как макронапряжения, возникающие из-за различия в периодах решеток и коэффициентов термического расширения пленки и подложки, приводят к генерации дислокаций в пленке в процессе их выращивания и охлаждения [19-27], а остаточные напряжения являются одной из основных причин деградации структурных и физических свойств пленок. По этим причинам обнаруживаются различия при изучении физических свойств пленок феррошпинелей в экспериментальных результатах и их интерпретации у ряда авторов. В большинстве работ рассматриваются физические характеристики без связи с условиями их получения и механизмами релаксации внутренних напряжений.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по эпитаксии феррошпинелей позволяет выявить общие закономерности процесса ориентированной кристаллизации этого соединения и систематизировать множество факторов, определяющих практически важные свойства пленок феррошпинелей, что и явилось целью данного обзора.

1. Физико-химические аспекты технологии выращивания феррошпинелей газофазным методом. Для получения монокристаллических пленок феррошпинелей в основном используется метод химических транспортных реакций [11-16]. Методом жидкофазной эпитаксии были получены пленки феррошпинелей как отечественными [28,29] так и зарубежными специалистами [30,31]. Размеры полученных пленок не велики и для построения приборов недостаточны, отмечается присутствие в пленке компонентов растворителя и материала кристаллизации.

Самым удачным для выращивания монокристаллических пленок феррошпинелей оказался сэндвич – метод [12-15,32-33]. Отличительной особенностью метода является параллельное расположение пластин подложки и источника вещества друг над другом на расстоянии не менее 10^{-3} м. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами химического транспорта:

- условия химического транспорта в объеме между источником и подложкой слабо зависят от условий вне его; процесс происходит в замкнутом объеме сэндвича, влияние посторонних воздействий и загрязнений сводится к минимуму;

- сокращение пути диффузии существенно увеличивает скорость роста с уменьшением общих потерь вещества;
- метод малого зазора облегчает выращивание многокомпонентных веществ.

Установки, используемые для синтеза, сконструированы по типу вакуумных устройств (рис. 1).

Основные узлы установки смонтированы под стеклянным колпаком 1, который через вакуумное уплотнение 2 соприкасается с массивной металлической плитой 3. В центре плиты на алундовой стойке 4 укреплен реакционный камера 5, через которую проходит основной нагреватель 6 из платиновой ленты шириной 15 мм и длиной 60 мм. Ферритовая шихта тонким слоем или в виде таблетки 7 помещается на поверхности нагревателя. Сверху на столбиках из окиси магния располагается подложка 8.

Р и с. 1. Установка эпитаксиального выращивания пленок феррошпинелей

Напряжение для питания основного нагревателя подводится от автотрансформатора ЛТ₁ через понижающий трансформатор ТР₁ по титановым стойкам 9. Ток нагревателя контролируется амперметром А₁. Температура измеряется платино-платинородиевой термопарой 10 и потенциометром.

Для обеспечения необходимого температурного градиента в процессе синтеза пленок на расстоянии 15 мм от основного нагревателя находится второй нагреватель 11. Второй нагреватель выполнен из проволоки диаметром 0,5 мм и питается от автотрансформатора ЛТ₂ через понижающий трансформатор ТР₂. Температура вблизи нагревателя измеряется дополнительной термопарой.

В плиту запрессованы клеммы для подвода питающих напряжений и вывода ЭДС термопар. Все токопроводы уплотнены резиновыми прокладками и изолированы от плиты втулками.

В плите сделаны два отверстия: для присоединения вакуумного насоса, манометра 12 и источника хлористого водорода в камере синтеза. Хлористый водород подается в камеру синтеза из аппарата Киппа.

В рассматриваемом методе процесс транспорта феррита подразделяется на три стадии: гетерогенную реакцию в источнике, перемещение газообразных продуктов и гетерогенную обратную реакцию на подложке. Процессы, происходящие в первой стадии, описываются уравнением:

Образующиеся хлориды металлов под действием градиента концентраций перемещаются в зону кристаллизации с температурой $T_2 < T_1$. На поверхности подложки, где температура ниже исходного феррита, протекает обратная реакция, которую можно записать:

Приготовление источника включает все технологические приемы, свойственные производству изделий порошковой металлургии [34].

В качестве подложки используются кристаллы MgO. Эпитаксиальное срастание феррита и окиси магния хорошо объясняются принципом структурно-геометрического соответствия. Кристаллическая структура MgO, как и структура феррошпинели, кубическая с периодом решетки $a=4,51 \cdot 10^{-1}$ нм. Период решетки феррошпинели составляет $a=(8,33-8,50) \cdot 10^{-1}$ нм, т.е. является кратным периоду решетки окиси магния. Структуры окислов типа MgO, ферритов шпинелей $MeFe_2O_4$ могут рассматриваться как структуры плотных упаковок ионов кислорода O^{2-} , в тетраэдрических и октаэдрических порах которых размещаются ионы металлов. Периоды идентичности или соответствующие межплоскостные расстояния таких соединений с одинаковыми сортами ионов, образующих основной каркас плотных упаковок, имеют близкие по величине значения. При использовании подобных соединений в качестве подложки и наращивания на них пленок из аналогичных соединений, как имеет место в композиции феррошпинель-окись магния, происходит достройка анионного каркаса в эпитаксиально наращиваемой пленке, и при этом практически в точности сопрягается его структура, с тем лишь различием, что в октаэдрических порах размещаются ионы других сортов.

Таким образом, образование феррошпинелей на монокристаллической подложке окиси магния может служить примером кристаллографического сродства.

Лауэграммы, снятые от исследуемых образцов (рис.2), показали, что при выращивании пленок магний-марганцевых феррошпинелей на окиси магния действительно имеет место параллельная ориентация. В большинстве работ и для других ферритовых систем [11,14,19,32] на основании микродифракционных исследований подтверждена ориентация: (001) [100] феррита параллельно (001) [100] подложки.

Р и с. 2. Лауэграмма пленки Магний-марганцевого феррита

Методом жидкофазной эпитаксии получены пленки феррошпинелей на подложках $ZnGa_2O_4$, $ZnTiO_4$ [30], $Zn(GaAl)_2O_4$ [35], $CoGa_2O_4$ [36] обнаружены отклонения порядка $3-11^\circ$ в ориентации осадка относительно подложки [30]. Магнитные параметры пленок не соответствуют стандартам, требуемым для создания устройств на их основе [31].

При химическом транспорте определяющими условиями синтеза являются: температура в реакционной камере, парциальное давление транспортного агента, кислорода или воздуха, расстояние между источником и подложкой.

Их величины определяют скорость роста, изменение состава, толщины и структуры пленки (табл.1 и 2). В таблицах приведены данные при зазоре между подложкой и пленкой $5 \cdot 10^{-4}$ м для исходного состава $Mn_{0,65}Fe_{2,35}O_4$.

Таблица 1

Влияние давления хлористого водорода на скорость роста пленок при $T_c \sim 1240$ К, $p_{\text{вод}} \sim 1,23 \cdot 10^3$ Па, $t_c \sim 10$ мин

$P_{HCl} \cdot 10^{-3}$, Па	Толщина пленки, мкм	Скорость роста, мкм/с
1,06	14	0,018
1,33	18	0,023
2,39	28	0,047

Сопоставляя эти данные, можно видеть, что с ростом давления хлористого водорода (см. табл.1) или температуры синтеза (см. табл.2) при прочих постоянных условиях увеличивается толщина пленки и скорость роста. Скорость роста существенно зависит от типа подложки, в частности при тех же условиях на поликремне растет поликристаллическая пленка толщиной 140 мкм.

Скорость роста пленок $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ убывает по мере роста x в составе при одинаковых технологических условиях. Это обусловлено различием энергии активации гетерогенной реакции. Для феррита $Mn_xFe_2O_4$ она составляет 90,6 кДж/моль, Mg-Mn феррита – 118 кДж/моль [37].

Поскольку на кинетику роста пленок феррошпинелей оказывают существенное влияние геометрические параметры сэндвич – метода [38], а именно геометрические соотношения под-

ложки и источника, то оптимальные технологические условия для синтеза пленок заданного состава, толщины и совершенства будут индивидуальны для каждой установки и должны быть подобраны экспериментально.

Таблица 2

**Влияние температуры источника
на скорость роста пленок при $p_{\text{HCl}} \sim 1,1 \cdot 10^3$ Па, $p_{\text{возд}} \sim 1,33 \cdot 10^3$ Па, $t_c \sim 10$ мин**

Тип подложки	Температура синтеза, К	Толщина пленки, мкм	Скорость роста, мкм/с
Оксид магния	1200	14	0,018
	1330	20	0,027
	1370	30	0,047
Поликор	1330	140	0,2

Наиболее распространен при анализе кристаллической структуры пленок феррошпинели метод рентгеновской дифрактометрии [12,14,17,19,32,38,39]. Показано, что в широком диапазоне изменения экспериментальных условий синтеза феррошпинелей на оксид магния образуются пленки, имеющие структуру шпинели.

Постоянные решетки пленок феррошпинелей определяются при использовании K_{α} -излучения железа по положению пика дифракционной линии (800) и оцениваются по методике [39]. При этом отражение (400) от окиси магния используется как эталон для точного определения отражения (800) пленок, так как постоянная решетки феррита примерно в два раза больше постоянной решетки окиси магния.

Постоянная решетки

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2},$$

где h, k, ℓ - обобщенные индексы кристаллографических плоскостей. Межплоскостное расстояние d рассчитывается из формулы Вульфа-Бреггов

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где n - порядок отражения, λ - длина волны рентгеновского излучения, испытывающего отражение от плоскости (001). При таком методе определяется параметр решетки в направлении роста пленки. Точность измерения составляет $\pm(0,001-0,0001)$ нм.

Проведем сопоставление данных рентгенографического анализа пленок и объемных ферритов. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости постоянной решетки для ферритов $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [40,42] и пленок толщиной 20 мкм, полученных при $T_c \sim 1270$ К, $p_{\text{HCl}} = 2,61 \cdot 10^3$ Па, $p_{\text{возд}} \sim 2,66 \cdot 10^3$ Па с последующей закалкой на воздухе со скоростью 5 град/с. Из графиков следует, что зависимость $a=f(x)$ является для пленок также линейной, как и для объемных ферритов. Однако тангенсы углов наклона $a=f(x)$ к оси x неодинаковые, так как различны условия изготовления ферритов.

Р и с. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки от состава:
1 - [40]; 2 - [41]; 3 - [42];
4 - для пленок толщиной 20 мкм

Р и с. 4. Зависимость постоянной решетки от толщины для пленок $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$:
1) $x=0$; 2) $x=0,4$; 3) $x=0,8$

На рис. 4 приведены зависимости постоянной решетки от толщины пленок $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x=0; 0,4; 0,8$. Постоянная решетки с ростом толщины несколько увеличивается.

Количественный анализ пленок марганцевого феррита (табл.3) свидетельствует о незначительном изменении соотношения окислов по мере роста толщины пленки. Микроанализ выполнен с поверхности пленки.

Таблица 3

Результаты микроспектрального анализа пленок исходного состава MnFe_2O_4

Толщина пленки	Состав пленки	Давление в камере синтеза	
		$p_{\text{НСГ}}$, Па	$p_{\text{возд}}$, Па
6,3	$\text{Mn}_{1,47}\text{Fe}_{1,53}\text{O}_4$	$1,33 \cdot 10^3$	$2,66 \cdot 10^3$
7	$\text{Mn}_{1,45}\text{Fe}_{1,55}\text{O}_4$		
25	$\text{Mn}_{1,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$		

Результаты анализа (табл.3 и 4) подтверждают данные работы [17], что получаемые методом химических транспортных реакций в малом зазоре пленки марганцевого феррита обладают составом, сдвинутым значительно в сторону обогащения марганцем. Повышение давления воздуха в камере синтеза приводит к росту содержания марганца в пленке. Увеличение скорости закалки способствуют увеличению параметров решетки и уменьшению удельного сопротивления, что может быть обусловлено увеличением концентрации вакансий с ростом скорости закалки.

Таблица 4

Результаты рентгенографического и микроспектрального анализа для пленок толщиной 20 мкм исходного состава $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, полученных при $p_{\text{НСГ}} \sim 2,66 \cdot 10^3$ Па, $p_{\text{возд}} \sim 1,33 \cdot 10^3$ Па, $t_c \sim 10$ мин

Состав		Постоянная решетки, нм	Технологические условия	
источника	пленки		T_c , К	$v_{\text{охл}}$, град/с
0,65	0,9	$0,8469 \pm 0,8472$	1350	3,3
1,0	1,23	$0,8522 \pm 0,8533$	1170	2,5
		$0,8533 \pm 0,8539$	1170	5,0
		$0,8531 \pm 0,8540$	1170	10,0
	1,22	$0,8521 \pm 0,8525$	1370	3,3
		$0,8532 \pm 0,8538$	1370	5,0

Для исследования структуры пленок исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ применены рентгенодифракционные методы: рентгеновская топография по Бергу—Баррету, а также двухкристалльная дифрактометрия [19].

Сканирующие съемки по Бергу—Баррету (отражение 004) выполнены на установке ДТС в излучении медного анода. Величина остаточных упругих напряжений определялась $\sin^2\psi$ -методом. Для этого на аппарате ДРОН-1 с использованием вторичного монохроматора регистрировали следующие отражения пленки и подложки: (006) $\text{SiK}\beta$, $\psi=0^\circ$; (135) $\text{SiK}\alpha$, $\psi=32^\circ$; (424) $\text{SiK}\beta$, $\psi=48^\circ$; (442) $\text{SiK}\beta$, $\psi=70^\circ$ (ψ - угол между нормалью к поверхности и нормалью к отражающим плоскостям).

Значение неоднородности межплоскостных расстояний $\delta d/d$ в исследованных конденсатах определяли методом аппроксимации дифракционного размытия отражений (002) и (004) MgO и соответственно (004) и (008) $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На дифрактограммах выявляются лишь рефлекс от подложки и эпитаксиальной пленки твердого раствора $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Период решетки пленок в ненапряженном состоянии практически одинаков при всех толщинах и может быть найден по ординате $\sin^2\psi$ графика.

Для плоского напряженного состояния величина периода решетки соответствует значению ординаты при $\sin^2\psi=0,5$, т.е. при $\psi=45^\circ$, и составляет для пленки $a_1=(8,4468 \pm 6 \cdot 10^{-4}) \text{ \AA}$, для подложки $a_2=(4,2114 \pm 2 \cdot 10^{-4}) \text{ \AA}$. Тогда истинная величина несоответствия межплоскостных расстояний пленки и подложки $f=2(d_I-d_{II})/(d_I+d_{II})=0,28\%$, где d_I — межплоскостное расстояние $d_{(00h)}$ пленки, а $d_{II} - d_{(00h)}$ подложки.

Приближенная оценка состава твердого раствора $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ по периоду решетки в соответствии с правилом Вегарда дает значение $x=0,3$ при концентрации Mg в исходной шихте $x=0,6$. Таким образом, содержание Mg в твердом растворе эпитаксиального слоя понижено, что, вероятно, обусловлено низким коэффициентом переноса MgO по сравнению с MnO .

Рентгенотензометрические исследования выявляют в эпитаксиальном слое значительную сжимающую макродеформацию, величина которой не зависит от толщины и изменяется в пределах $\varepsilon = (-2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. В поверхностном слое подложки толщиной ~ 10 мкм величина растягивающей макродеформации не превышает $0,24 \cdot 10^{-3}$. Величина остаточных напряжений в пленке $\sigma = E\varepsilon/(1-\nu)$ достигает $\sim 6 \cdot 10^8$ Па и, по-видимому, близка к пределу текучести, а в поверхностной зоне подложки $\sigma \approx 8 \cdot 10^7$ Па.

По знаку и величине остаточная макродеформация в системе совпадает с ожидаемой деформацией несоответствия при отсутствии релаксации напряжений несоответствия. С другой стороны, ввиду различия коэффициентов термического расширения ($\alpha_{\text{MgO}} \approx 11 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_{\text{MgMnFe}_2\text{O}_4} = 5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) при охлаждении системы от температуры синтеза до комнатной при отсутствии релаксации в пленке должна возникать сжимающая макродеформация $\sim -5 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, остаточная деформация пленки втрое меньше суммы деформации несоответствия и термической, т.е. в системе при температуре синтеза и в процессе охлаждения происходил процесс релаксации.

С увеличением толщины эпитаксиального слоя 1, 4, 6, 18 мкм возрастает неоднородность межплоскостных расстояний $\delta d/d$ в твердом растворе $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и составляет соответственно $(0,2; 0,2; 0,8; 2,2) \cdot 10^{-3}$, а в некоторых случаях при $h \geq 6$ мкм на θ -2 θ -дифрактограммах рефлексов (008) пленки при $\psi = 0$ проявляется расщепление кривых на несколько пиков.

Наиболее вероятны две причины такого уширения и расщепления дифракционных кривых: неоднородность периода решетки твердого раствора за счет неоднородного распределения Mg в нем и неоднородная деформация пленки. Во втором случае уширение должно исчезать при сканировании вдоль нейтрального сечения эллипсоида остаточных напряжений. Для плоского напряженного состояния такая ось составляет угол $\psi = 45^\circ$ с нормалью к поверхности. При рентгенографировании рефлексов (488) ($\psi = 48^\circ$) оказалось, что их полуширина в несколько раз меньше, чем у рефлексов (002) ($\psi = 0^\circ$), и эта полуширина при одинаковом θ тем меньше, чем ближе направление сканирования к нейтральному сечению $\psi = 45^\circ$.

Таким образом, при увеличении толщины пленок $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ до 6 мкм в них появляется значительная неоднородность остаточной деформации. Такая неоднородность означает, что степень релаксации упругих напряжений в различных микроучастках бикристалла неодинакова и может быть следствием неоднородности его субструктуры.

Для многокомпонентных составов литиевого феррита по данным анализа атомно-абсорбционным методом зафиксировано [18] присутствие в пленке всех компонентов малых добавок. Однако содержание лития в пленке оказалось на порядок меньше, чем в источнике. Изменение содержания лития по толщине пленки не обнаружено.

Таким образом, при синтезе пленок феррошпинелей методом химического транспорта состав пленок не воспроизводит идентично состав источника. Однако, варьируя содержание компонентов в источнике, можно получить в пленке заданный состав. Существенного изменения состава по толщине пленок феррошпинелей не обнаружено. Изменение постоянной решетки в направлении роста обусловлены деформационными эффектами.

2. Закономерности формирования эпитаксиального слоя феррошпинели. Закономерность протекания процесса ориентированной кристаллизации и характер сопутствующих ему превращений зависят от многих физико-химических факторов. В первую очередь, особенности зарождения и роста пленок определяются характером взаимодействия пленки и подложки на межфазной границе [43].

Экспериментальные исследования процесса зародышеобразования феррошпинелей проведены в работах [15,20,21], сопоставление теории и эксперимента в [44,45]. Рассмотрим анализ этих результатов.

Кинетика кристаллизации феррошпинелей из газовой фазы на окись магния. Рост пленок феррошпинелей начинается с образования трехмерных островков зародышей. Каждый зародыш растет в виде кристаллита определенной, единой для всех зародышей, выпуклой формы. Все зародыши геометрически подобны друг другу и одинаково ориентированы в пространстве (рис.5), поэтому размер зародыша можно охарактеризовать его радиусом, измеренным от центра в фиксированном направлении. Воспользовавшись теорией, изложенной в [46], по распределению зародышей по размерам в [44] была оценена скорость роста

$$\bar{c} = \frac{d\bar{r}}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{1}{N} \int_0^\infty rN(r)dr \right) \quad (1)$$

и скорость зародышеобразования I .

В приближении квазисферических островков-зародышей, растущих с постоянной скоростью $\bar{c}$ при зародышеобразовании со скоростью I , кинетика зарастания подложки описывается соотношением [46]

$$\eta = \frac{S}{S_0} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I \bar{c}^2 \tau^3\right), \quad (2)$$

где S – площадь покрытая пленкой; S_0 – площадь подложки; τ – время кристаллизации.

Р и с. 5. Трехмерные островки-зародыши для пленок:
а – марганцевого феррита, $T_c \sim 1170$ К; б – литиевого феррита, $T_c \sim 1200$ К; $\times 1500$

Средняя минимальная толщина сплошной пленки при этом определяется как

$$\bar{d} = \frac{1}{2} \bar{c} \left[-\frac{3 \ln(1-\eta)}{\pi I \bar{c}^2} \right]^{1/3}. \quad (3)$$

Оценки по формулам (1)-(3) показали, что скорость зарождения центров кристаллизации феррошпинелей газозафазным методом на плоскости (001) окиси магния для всех рассмотренных составов одного порядка (табл.5).

Т а б л и ц а 5

Параметры роста пленок феррошпинелей

Исходный состав феррита	Скорость роста $\bar{c}$, см/с	Скорость зародышеобразования I , см ⁻² с ⁻¹	Минимальная толщина сплошного слоя	
			$\bar{d}_{\text{расч}}$, мкм	$\bar{d}_{\text{эксп}}$, мкм
MnFe ₂ O ₄	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^6$	1	0,5
Mg _{0,6} Mn _{0,4} Fe ₂ O ₄	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^6$	0,5	0,2
Li _{0,65} Fe _{1,95} Zn _{0,1} Ti _{0,4} O ₄ +0,15MnO ₂ +0,002Bi ₂ O ₃	$11 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^6$	1,4	1

Дополнительную информацию о процессе зарождения дают кривые распределения зародышей по размерам. Максимумы на кривых рис. 6 свидетельствуют о влиянии на образование центров кристаллизации феррошпинелей поверхностных центров окиси магния одного типа. Высота максимума с ростом размеров зародышей уменьшается. Скорость зародышеобразования также уменьшается с увеличением их размеров (табл.5).

Картины закристаллизовавшейся поверхности эпитаксиальных феррошпинелей свидетельствуют о реализации α -модели кристаллизации, так как зародыши различаются по возрасту и размеру.

В α -модели [47] полагают, что интенсивность зарождения α и скорость роста для всех зародышей в каждый момент времени постоянны. Тогда в трехмерном случае средний объем к моменту времени t составит

$$\bar{V} = V_0 (k+1)^{k/(k+1)} / \Gamma(1/(k+1)),$$

где k – размерность модели ($k=3$); Γ – функция Эйлера:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx.$$

Объем зародыша характерного радиуса

$$V_0 = (\alpha t_0)^{-1} = c r_0^k,$$

где $r_0 = \nu t_0 = (c\alpha / \nu)^{-1/(k+1)}$, c – константа формы (в нашем случае для квадратного основания зародыша $c=2$).

Из приведенных уравнений, экспериментальных значений среднего радиуса зародыша (табл.5) и значений скорости роста зародышей (табл.6) интенсивность зарождения составила $\alpha \sim 10^7 \div 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [45].

Полное число центров зарождения в α -модели в единице объема:

$$\bar{N} = \alpha \cdot t_0 \Gamma(1/k + 1) \cdot (k + 1)^{-k/k+1}.$$

При интенсивности зарождения, указанных в таблице 6, $\bar{N}$ составляет $\sim 10^9 \div 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Число зародышей на единицу объема к моменту времени t :

$$N_0(t) = \int_0^t \alpha g(t) dt,$$

где $g(t) = \exp(-c\alpha \nu^k t^{k+1} / (k+1))$.

С учетом изменения плотности зародышей вследствие коалесценции [48]

$$N = N_0 \exp(-2\pi R^2 N_0),$$

в [45] получены значения, совпадающие по порядку величины с экспериментальной плотностью, что свидетельствует о справедливости выбранной модели кристаллизации феррошпинелей из газовой фазы на окись магния.

Таблица 6

Параметры зародышеобразования для различных феррошпинелей

Исходный состав феррита	Средний радиус зародыша $R_{\text{экс}}$, мкм	Интенсивность зарождения α , $\text{см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	Полное число центров зарождения $\bar{N}$, см^{-3}	Расчетная плотность зародышей $N_{\text{расч}}$, см^{-2}	Экспериментальная плотность зародышей $N_{\text{экс}}$, см^{-2}
MnFe_2O_4	1,5	$1,86 \cdot 10^{10}$	$7,2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
$\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,2	$1,34 \cdot 10^8$	$2,3 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
$\text{Li}_{0,15}\text{Fe}_{1,95}\text{Zn}_{0,1}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4 + 0,15\text{MnO}_2 + 0,002\text{Bi}_2\text{O}_3$	3,2	$1,17 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$

Межфазовое взаимодействие при гетероэпитаксии феррошпинелей на окись магния.

Трехмерные зародыши феррошпинелей при газофазной эпитаксии на окись магния имеют вид четырехугольных пирамид с ориентацией (001) (см. рис.5). Свободная энергия образования критических зародышей и размер критического зародыша в этом случае могут быть определены из соображений, приведенных в работе [49]:

$$G^* = \frac{8(\sigma'_{(001)} + \sqrt{3}\sigma_{(111)} - \sigma_{\text{нс}})^3}{3\Delta G^2}; \quad (4)$$

$$R = -\frac{2\sqrt{2}(\sigma'_{(001)} + \sqrt{3}\sigma_{(111)} - \sigma_{\text{нс}})}{\Delta G}, \quad (5)$$

где $\sigma'_{(001)}$ – удельная поверхностная энергия на границе подложка-конденсат; $\sigma_{\text{пв}}$ – удельная поверхностная энергия на границе раздела подложка-вакуум; $\sigma_{(111)}$ – удельная свободная энергия конденсат-вакуум.

Величина ΔG зависит от температуры синтеза и пересыщения $\gamma_n = \frac{p}{p_c}$:

$$\Delta G = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{p}{p_c}.$$

Здесь Ω – объем частицы; p_c – равновесное давление пара при данной температуре; p – реальное давление пара.

Р и с. 6. Распределение зародышей по размерам при эпитаксии ферритов:
1) MnFe_2O_4 ; 2) $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$;
3) $\text{Li}_{0,65}\text{Fe}_{1,95}\text{Zn}_{0,1}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4 + 0,15\text{MnO}_2 + 0,002\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Величина удельной поверхностной энергии на границе подложка-конденсат определяется по формуле

$$\sigma'_{(001)} = \frac{\frac{G_1 + G_2}{2} b \theta \left(1 + \ln \frac{b}{2\pi r_0} - \ln \theta \right)}{4\pi \left(1 - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \right)},$$

где r_0 – радиус ядра дислокации; b – вектор Бюргерса; $b = \frac{a_1 + a_2}{4\sqrt{2}}$, для кубических кристаллов

$\theta = \frac{b(a_2 - a_1)}{a_2 a_1}$; a_1 и a_2 – постоянные решетки; G_1 и G_2 – модули сдвига подложки и пленки.

Для оценки удельной свободной энергии конденсат-вакуум, подложка-вакуум в работе [45] воспользовались моделью «разорванных связей» [50], где энергия поверхности (hkl) определяется как работа образования единицы новой поверхности

$$\sigma_{(001)} = B \left(1 - \cos(\Delta f_{(001)} / f_k) \right) \cdot 180 / r K_s.$$

Здесь $B=3/8$ для неметаллов, $\Delta f_{(001)}=1$ – количество разорванных связей на частицу, $f_k=6$ – координационное число, $r = \frac{1}{2} \left(\frac{a\sqrt{2}}{2} \right)$ – половина кратчайшего межатомного расстояния, K_s –

модуль сжимаемости, $K_s = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12})$, где C_{11} , C_{12} – упругие константы.

Учитывая, что $\sigma_{(111)} = \sqrt{3}\sigma_{(001)}$ можно определить размеры критических зародышей и энергию их образования по уравнениям (4) и (5). Из анализа табл. 7 следует, что размер критического зародыша и свободная энергия их образования для всех составов одного порядка. Расчеты $\sigma_{(001)}$ $\sigma'_{(001)}$ позволяют провести сравнение работ образования двумерных и трехмерных зародышей (см. табл.7).

Таблица 7

Критические зародыши и энергия образования

Исходный состав феррита	Удельные поверхностные энергии, Дж·м ⁻²		Пересыщение γ_n	Радиус критического зародыша $R_{кр}, \text{\AA}$	Отношение работ образования зародышей W_3/W_2	Энергия образования зародышей $G^* \cdot 10^{16}, \text{ Дж·м}^{-2}$
	$\sigma_{(001)}$	$\sigma'_{(001)}$				
Mg _{0,6} Mn _{0,4} Fe ₂ O ₄	0,93	0,246	2,08	372	1,1	8,18
MnFe ₂ O ₄	0,88	0,114	2,07	334	0,9	5,79
Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄	0,80	0,121	2,06	445	0,5	13,5

Для зародышей квадратной формы $W_3/W_2 \sim 0,15c'$ [51], где $c'=\sigma'_{(001)}/\sigma_{(001)}$, W_3 и W_2 – работы образования трехмерного и двумерного зародыша. Для феррита марганца и лития $W_3 < W_2$, что свидетельствует о термодинамической выгоде трехмерного зародышеобразования. Для магний-марганцевого феррита возможно образование двумерных зародышей, так как $W_3 < W_2$, что наблюдалось экспериментально [20,21].

Для трехмерной кинетики зарождения [52] эффективная скорость роста может быть определена по скорости зародышеобразования

$$v_{эфф} = \frac{\pi}{6} I c_t^2 c_n t^3,$$

где c_t – тангенциальная, а c_n – нормальная скорости роста отдельных центров. В случае длительного выращивания пленки, т.е. при $t > t_3$ имеем

$$v_{эфф} \sim 2c_n.$$

С учетом скорости зародышеобразования (см. табл.5), в работе [45] были оценены тангенциальная скорость и размеры блоков для пленок различной толщины (табл.8) Размеры блоков удовлетворительно согласуются с экспериментом [20,21].

Из сравнения $R(N^*)$ по табл. 8 и $R_{кр}$ по табл. 7 для магний-марганцевого феррита следует, что при $N^* \leq \left(\frac{1}{f_0} + 1\right)$ зародыши с ориентацией (111) будут иметь меньше межфазную энергию, чем зародыши ориентации (001) и возможно проявление ориентационного эффекта, т.е. появление зародышей с ориентацией (111) на ранней стадии роста.

Таблица 8

Расчетные значения размеров и разориентации блоков

Исходный состав феррита	Тангенциальная скорость роста c_t , см·с ⁻¹	Размеры блоков для времени синтеза ℓ_t , см		Несоответствие решеток f_0 при $T_c=1270K$	Размеры зародышей $R(N^*)$, Å, где $N^* \sim \left(\frac{1}{f_0} + 1\right)$	Расчетное значение разориентации зародышей $\theta \sim \frac{1}{N^*}$
		$t=0,5$ мин	$t=5$ мин			
MnFe ₂ O ₄	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$	432	24'
Mg _{0,6} Mn _{0,4} Fe ₂ O ₄	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	855	11'
Li _{0,6} Fe _{1,8} Ti _{0,4} O ₄ + +0,15MnO ₂ +0,002Bi ₂ O ₄	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	213	33'

При конденсации ферритов на оксид магния энергия взаимодействия между атомами островка - $\sigma_{(001)}$ оказывается существенно выше, чем между атомами островка и подложки - $\sigma'_{(001)}$ (табл.7). В такой ситуации возможно вращение островка. Для больших значений N , где N - число атомов на стороне островка, практически уже при $N \geq 3$ для потенциальной энергии островка справедливо выражение [53]

$$U = 4N^2 \left[1 - \frac{\sin(2\pi N\theta)}{2\pi N\theta} \right].$$

Из данного соотношения следует, что угловое расстояние между соседними минимумами, соответствующее угловому смещению при поворотном скачке, пропорционально величине $\theta \sim \frac{1}{N}$. Для $R(N^*)$ марганцевого и магний-марганцевого феррита $\theta \sim \frac{1}{N^*}$ составляет $\sim 10'$, $20'$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями разориентации блоков [19].

Эти факты дают основание полагать, что в условиях малых пересыщений при газофазной эпитаксии феррошпинелей на (001) плоскости окиси магния разориентация блоков определяется разориентацией островков-зародышей по отношению друг к другу. Разориентация зародышей задается несоответствием решеток феррита и окиси магния.

Существенное влияние на размеры блоков оказывает увеличение скорости роста [20,21]. В условиях закрытого хлоридного процесса, при малых пересыщениях со скоростью роста $\sim 10^{-5}$ см/с, развитие пленок феррошпинелей происходит путем образования блоков размером $\sim 10^{-4} \div 10^{-2}$ см. Увеличение скорости роста до $\sim 10^{-4}$ см/с в начальный период осаждения приводит к уменьшению размеров блоков на один-два порядка, т.е. при большой скорости конденсации в начальный период осаждения образуется много зародышей и пленка получается мелкодисперсной.

Из всего вышеизложенного следует, что кристаллизация феррошпинелей газофазным методом при малых пересыщениях протекает по программам, заложенным реальной структурой кристаллической решетки, межфазным взаимодействием феррита и подложки, термодинамическими параметрами синтеза и описывается в рамках существующих моделей роста кристаллов.

3. Механизмы релаксации напряжений и дефектообразования при гетероэпитаксии феррошпинелей

Причины возникновения внутренних напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях. В системе феррошпинель-окись магния одновременно могут присутствовать напряжения различного происхождения [19,21,22,25,38,39]. Значения и знак суммарных напряжений определяются соотношением между их различными компонентами. Поэтому в одной и той же системе, в зависимости от условий ее получения, они могут изменяться, и если в процессе осаждения пленки и охлаждения гетеросистемы происходит релаксация напряжений, то различные их виды могут сменять друг друга во времени.

Существуют три основные причины возникновения внутренних напряжений в гетероэпитаксиальных системах [43,54].

При охлаждении гетероэпитаксиальной системы от температуры получения до комнатной в ней, вследствие различия коэффициентов термического расширения контактирующих материалов, возникают механические напряжения, которые в литературе принято называть термическими (ТН) [54].

Зная упругие постоянные кристалла MgO и феррита [55], учитывая сложную зависимость α от температуры для MgO [56], предполагая, что возникающие в системе феррит – окись магния ТН не релаксируют, нетрудно рассчитать внутренние напряжения в пленке в зависимости от температуры, воспользовавшись формулой [54]

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

где a_1^T и a_2^T - периоды решетки подложки и эпитаксиального слоя при температуре выращивания; $a_1^{T_0}$ и $a_2^{T_0}$ - тоже при температуре измерения; $\bar{a}_1$ и $\bar{a}_2$ - средние значения периодов решетки подложки и слоя в исследуемом интервале температур.

Примеры такого расчета приведены на рисунке 6. Максимальные ТН почти на порядок меньше предела прочности (табл.9) для соответствующих ферритов, лежащих по различным оценкам между $\frac{G}{2 \cdot \pi}$ и $\frac{G}{30}$ [57].

Р и с. 6. Зависимость расчетных термических напряжений от температуры при охлаждении системы феррит-оксид магния в пленках:
1 – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 2 – MnFe_2O_4 , 3 – $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

Таблица 9

Расчетные параметры для феррошпинелей различного состава

Исходный состав феррита	Несоответствие решеток f_0 % при T_c, K			Напряжения несоответствия $\Delta\sigma_a$, ГПа при T_c, K			Величина сдвиговых напряжений $\tau_{\max} = \frac{\Delta\sigma_a}{2}$, ГПа	Напряжение гомогенного зарождения дислокаций, ГПа	Предел прочности, ГПа
	1170	1270	1370	1170	1270	1370			
FeFe_2O_4	0,73	0,94	1,14	-2,91	-3,74	-4,52	2,3	5,6	13,3-2,8
CoFe_2O_4	0,69	0,86	1,02	-1,47	-1,84	-2,18	1,2	3,9	9,2-1,9
NiFe_2O_4	1,22	1,41	1,60	-2,68	-3,08	-3,50	1,7	3,7	8,8-1,8
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	0,87	1,01	1,27	-1,98	-2,52	-2,89	1,4	3,6	8,6-1,8
MnFe_2O_4	0,90	0,69	0,55	1,62	1,24	0,99	0,8	3,3	7,9-1,6
$\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0,11	0,35	0,51	-0,18	-0,56	-0,82	0,4	2,2	5,3-1,1

Вторая причина возникновения внутренних напряжений является специфичной для гетеросистем и связана с несоответствием кристаллических решеток пленки и подложки. Эти напряжения принято называть напряжениями несоответствия (НН). Абсолютное значение несоответствия решеток [54]

$$f = \frac{2 \cdot (a_2 - a_1)}{a_2 + a_1}$$

зависит от состава феррошпинелей и от температуры синтеза и достигает для простейших феррошпинелей максимального значения при синтезе на окись магния для NiFe_2O_4 (табл.9).

При отсутствии пластической релаксации напряжений максимальное значение упругой деформации ε – равно величине несоответствия (f_0). Оценив f_0 и, соответственно ε , можно получить представление о величине НН ($\sigma_{\Delta a}$) исходя из формулы:

$$\sigma_{\Delta a} = \frac{2 \cdot (1 + \nu) \cdot G \cdot \varepsilon}{1 - \nu}.$$

Из оценок (табл.9) следует, что НН соизмеримы с пределом прочности для пленок магний-марганцевого феррита при $T_c \sim 1370$ К, для пленок марганцевого феррита при $T_c \sim 1170$ К. Максимальная величина сдвиговых напряжений $\tau \sim \frac{\sigma_{\Delta a}}{2}$ [54] совпадает по порядку величины с на-

пряжениями для гомогенного зарождения дислокаций на поверхности $\tau \sim \frac{G}{15}$ [57], для пленок магнетита, кобальтового и литиевого ферритов. Это должно привести к различию в механизмах релаксации напряжений при одинаковых технологических условиях получения пленок рассматриваемых составов.

Отметим, что различие между ТН и НН, если не принимать во внимание процессы релаксации напряжений, в значительной степени условно. Эти термины отражают не различную природу этих видов напряжений, а лишь исторически сложившееся воззрение на причины возникновения НН и ТН. Различие между ними в том, что релаксация НН происходит в самом процессе синтеза гетероэпитаксиальной пленки, тогда как ТН при этом равны нулю. Они возникают лишь при охлаждении системы и достигают максимального значения при комнатной температуре, когда упругая деформация практически заморожена из-за низкой подвижности дислокаций. Поэтому пластическая деформация, связанная с ТН, происходит лишь в ограниченном интервале температур (в области пластичности) в процессе охлаждения, а также при последующих термообработках [54].

Указанные выше две причины возникновения макродеформаций дополняются третьей, связанной с микродеформациями, обусловленными дефектами растущей пленки феррошпинели.

В пленках феррошпинелей наблюдаются холмики роста, поры, индивидуальные дислокации, скопления дислокаций и др. [22]. При большой концентрации дефектов поля микродеформаций отдельных дефектов перекрываются, в результате чего возникают неоднородные или однородные макродеформации.

Связь между средней величиной внутренних напряжений и плотностью индивидуальных дислокаций (n_d) описывается соотношением $\sigma \sim \alpha G b \sqrt{n_d}$, где $b = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ - модуль вектора Бюргерса, α - коэффициент порядка 1. При наблюдаемой экспериментально [22] плотности индивидуальных дислокаций в пленках феррошпинели $n_d \sim (10^9 \div 10^{10}) \text{ м}^{-2}$ средняя величина внутренних напряжений составляет $(10 \div 10^3) \text{ МПа}$.

Возможны еще три причины возникновения напряжений: взаимная диффузия компонентов на гетерогранице, поверхностное натяжение при зародышеобразовании, магнитострикция при фазовом превращении. Взаимная диффузия компонентов гетеросистем приводит к возникновению концентрационных внутренних напряжений (КН). Для ферритов и ферритообразующих окислов, в том числе и оксида магния, наиболее характерны коэффициенты диффузии при $T_c \sim 1200$ К порядка $10^{-14} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [58], что соответствует при $t \sim 10$ мин глубине диффузионной зоны $r \sim \sqrt{Dt} \sim 3$ мкм. Того же порядка обнаруживается переходный слой при исследовании концентрационного профиля снятого по толщине пленки на микроанализаторе.

В случае, если релаксационные процессы отсутствуют, концентрационные напряжения зависящие от расположения и концентрации диффундирующих атомов, определяются [59] из соотношения

$$\sigma_c(x,t) = \frac{E}{3(1-\nu)} \Gamma c(x,t),$$

где $\Gamma = \frac{\Delta\omega}{\bar{\omega}}$, $\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$, $\bar{\omega} = (\omega_A + \omega_B)$, ω_A, ω_B – соответственно объем матрицы и атома примеси (в нашем случае ионы Mg^{2+}). Распределение концентрации:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} (1 - \operatorname{erf}(z)),$$

где $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz$, $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Оценки на расстоянии $x=3$ мкм от гетерограницы дают для пленок $MnFe_2O_4$ $\sigma_c \sim 2,75$ ГПа, $Mg-Mn$ феррита – $\sigma_c \sim 0,06$ ГПа, для $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ $\sigma_c \sim 0,86$ ГПа. Сопоставляя расчетные данные для НН (табл.9), ТН (рис.6) и КН нетрудно заметить преобладание концентрационных напряжений для пленок марганцевого феррита.

На стадии зародышеобразования возможно проявление лапласовского давления: $p = \frac{2\gamma}{R}$ [43], где R – радиус островка-зародыша, γ – поверхностное натяжение. Относительная упругая деформация островка, соответствующая этому давлению, будет в первом приближении обратно пропорциональна модулю упругости: $\varepsilon = \frac{p}{E}$. Для наблюдаемых зародышей феррошпинелей [20] p изменяется в пределах $(14 \div 20)$ МПа, а ε от $0,95 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$, что на порядок ниже найденной $\sin^2\psi$ методом упругой деформации [19].

Внутренние напряжения в пленках феррошпинелей возникают в процессе охлаждения в области температуры Кюри ($600 \div 700$) К при магнитном превращении. Магнитоstrictionные напряжения (МН) в ферритах составляют $(0,2 \div 0,4)$ МПа, что на три четыре порядка меньше НН, ТН. Поэтому МН не могут играть существенной роли в генерации и движении дислокаций в процессе охлаждения от температуры синтеза и пленок феррошпинелей.

Таким образом, в системе феррошпинель–окись магния одновременно могут присутствовать напряжения различного происхождения. Для рассматриваемых ферритовых систем напряжения несоответствия преобладают над остальными видами напряжений в пленках литиевого феррита, термические напряжения – в пленках магний-марганцевого феррита, концентрационные – в пленках марганцевого феррита, что приводит к существенной разнице в механизмах релаксации напряжений в этих системах.

Пластическая деформация эпитаксиальных феррошпинелей. В процессе синтеза магний-марганцевых феррошпинелей на (001) плоскости окиси магния и последующего охлаждения релаксация напряжений осуществляется различными способами: упругой релаксации (упругий изгиб, тетрагональные искажения), образованием дислокаций несоответствия, изменением состава переходной области, образованием дислокационных скоплений различной конфигурации, малоугловых границ по мере роста пленки [19,20-23,25-27,38,60-64]. В пленках $FeFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ реализуются условия для релаксации напряжения несоответствия за счет возникновения дефектов упаковки, частичных дислокаций, двойникования [26,65].

В теории рассматривается два возможных равновесных состояния эпитаксиальной структуры:

- однородная упругая деформация (псевдоморфный рост);
- релаксация упругих напряжений с образованием прямолинейных краевых дислокаций в плоскости границы раздела двух областей хорошего согласия. При малых величинах несоответствия слои растут на подложках псевдоморфно, испытывая упругую деформацию. При достижении некоторой критической величины несоответствия ($f_{кр}$) происходит пластическая деформация с образованием сетки дислокаций несоответствия на границе раздела подложка–эпитаксиальный слой.

Теория [54] предсказывает наличие критических значений несоответствия ($f_{кр}$) и толщины пленки ($h_{кр}$). При $f_{кр}$ и $h_{кр}$ основное состояние пленки – это когерентное состояние с максимальным значением упругой деформации $|\varepsilon| = f_0$. При $f_0 > f_{кр}$ и $h > h_{кр}$ минимуму энергии соответствует состояние, когда в системе одновременно имеется однородная (в среднем) деформация $\varepsilon < f_0$ и дислокации несоответствия. Значения $h_{кр}$ и $f_{кр}$ зависят от упругих свойств слоев и силы связи на гетерогранице.

Оценки для пленок магний-марганцевого феррита [20,21], дают $h_{кр} \sim 0,1$ мкм, что соизмеримо с минимальной толщиной сплошного слоя ($h_{min} \sim 0,2$ мкм); для пленок литиевого феррита $h_{кр} \sim 0,023$ мкм, что значительно меньше толщины сплошного слоя ($h_{min} \sim 1$ мкм).

Поскольку в условиях гетероэпитаксии феррошпинелей на окись магния наблюдается трехмерное зародышеобразование [20], приводящее к "островковому" характеру роста на начальной стадии, то необходимо оценивать еще и критический радиус островка зародыша [54], выше которого энергетически становится выгодным введение дислокаций несоответствия на межфазную границу.

Для магний-марганцевого феррита [26] $R_{кр} \sim 1,1$ мкм, что значительно превышает высоту экспериментально наблюдаемого зародыша ($h_{зар} \sim 0,15$ мкм) и минимальную толщину сплошного слоя. Это дает основание полагать, что островки-зародыши магний-марганцевого феррита растут псевдоморфно. Дислокации несоответствия вводятся на более поздней стадии роста. Для пленок литиевого феррита $R_{кр} \sim 0,228$ мкм меньше высоты экспериментально наблюдаемого зародыша ($h_{зар} \sim 0,5$ мкм) и значительно меньше минимальной толщины сплошного слоя. В данном случае реализуются условия для введения дислокаций несоответствия в островки до стадии коалесценции.

Таким образом, механизмы релаксации напряжений в пленках феррошпинелей различного состава на одних и тех же стадиях роста оказываются различными.

При эпитаксии феррошпинелей на окись магния возможна аккомодация несоответствия генерацией частичных дислокаций и дефектов упаковки.

Этот дополнительный механизм проявляется в интервале температур, где деформация скольжением затруднена в связи с температурной зависимостью предела текучести.

Напряжение старта двойникового источника – минимальное напряжение, необходимое для зарождения двойникового источника [57]: $\sigma_0 \approx \frac{2Ga}{b}$, где $\gamma_0 \sim 2Ga$ – энергия дефекта упаковки. Сопоставление значений напряжений несоответствия и напряжений старта двойникового источника для различных феррошпинелей (табл.10) показывает, что для пленок $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ возможна релаксация напряжений за счет механического двойникового источника практически во всех диапазонах температур синтеза.

Таблица 10

Расчетные параметры для различных феррошпинелей

Состав феррита	Энергия дефекта упаковки, Дж·м ⁻²	Напряжение старта двойникового источника, ГПа	Напряжения несоответствия при T_c (1170÷1370) К, ГПа
$FeFe_2O_4$	141,0	2,47	2,91-4,52
$CoFe_2O_4$	98,1	1,74	1,47-2,18
$NiFe_2O_4$	92,8	1,66	2,68-3,50
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	90,9	1,61	1,98-2,89
$Mg_{0,38}Mn_{1,12}Fe_{1,5}O_4$	57,2	1,01	0,18-0,82
$MnFe_2O_4$	85,3	1,58	1,62-0,99

В результате электронно-микроскопических исследований [65] в пленках $NiFe_2O_4$ обнаружено большое количество дефектов упаковки, которые лежат в плоскости $\{110\}$ и имеют вектор Бюргерса типа $a/4 [110]$ (рис.7). Наблюдаются также частичные дислокации с вектором Бюргерса $a/4 [110]$. Для пленок $MnFe_2O_4$ на межфазной границе выявлена сетка полных дислокаций несоответствия (рис.8), которую можно приписать реакции между ортогональными дислокациями типа:

$$\frac{\alpha}{2} [110] + \frac{\alpha}{2} [1\bar{1}0] \rightarrow \alpha [100].$$

Сетка, состоящая из дислокаций с таким же вектором Бюргерса, свойственна и кристаллам MgO.

Энергетическая выгодность генерации частичных дислокаций вытекает из зависимости и изменения энергии системы при генерации дислокаций от величины и направления вектора Бюргерса. Кроме того, при генерации частичных дислокаций в балансе энергии необходимо учитывать энергию дефекта упаковки. В работе [65] выполнены расчеты критической толщины пленки для зарождения частичных дислокаций с вектором Бюргерса $b=0,23$ нм и полных дислокаций с $b=0,4$ нм для системы с $G=4,7 \cdot 10^2$ Па, $\nu=0,24$, $\gamma=0,05$ Дж·м⁻². Показано, что при

$f_0=(1,5\div4)\cdot 10^{-2}$ релаксация идет за счет введения частичных дислокаций для $f_0=7\cdot 10^{-3}$ – полных дислокаций, причем с увеличением f_0 расширяется интервал ориентаций, при которых энергетически выгодна релаксация путем генерации частичных дислокаций.

Р и с. 7. Электронная микрофотография в темном поле участка пленки NiFe_2O_4 :
а– $q(511)$, б– $q(2\bar{2}0)$ [65]

Р и с. 8. Электронная микрофотография в светлом поле участка пленки MnFe_2O_4 :
а– $q(040)$, б– $q(4\bar{4}0)$ [65]

Качественная картина предсказаний работы [65] относительно величины несоответствия и энергетической выгоды полных и частичных дислокаций, по-видимому, является общей для различных гетероструктур и сохраняется для феррошпинелей. В этом смысле возникновение в эпитаксиальных пленках NiFe_2O_3 , где $f_0\sim(1,22\div1,6)\cdot 10^{-2}$, при температуре синтеза $(1170\div1370)\text{K}$ дефектов упаковки, а в $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $f_0\sim(1,1\div9)\cdot 10^{-3}$, полных дислокаций – вполне закономерный эффект.

Согласно теории [54] расстояние между ДН при параллельной ориентации решеток определяется соотношением: $L = \frac{|\bar{b}_\ell|}{f}$ где $|\bar{b}_\ell|$ – длина проекции краевой компоненты вектора Бюргерса. Наиболее эффективными ДН являются чисто краевые дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости раздела. Но плоскость (001) не является плоскостью скольжения для феррошпинелей, где по данным [14] в зависимости от состава и температуры реализуются системы скольжения $\{111\}\langle 110\rangle$ и $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$. Поэтому ДН в феррошпинелях должны иметь вектор Бюргерса, расположенный под углом 45° к поверхности раздела. С учетом направления вектора Бюргерса, критическое расстояние между ДН при условии, что все напряжения несоответствия релаксируют за счет образования дислокаций, будет в пленках марганцевых и магний-марганцевых феррошпинелей $\sim(0,1\div0,17)$ мкм. Такие дислокации разрешаются оптической микроскопией.

На рис. 9 приведена микрофотография гетероперехода для пленок марганцевого феррита (растровая электронная микроскопия) и магний-марганцевого феррита (оптическая микроскопия). Видно, что после травления в кипящем растворе $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$, ямки травления, соответствующие выходу дислокаций, распределены по сечению неравномерно. Вблизи подложки их плотность максимальная. По мере удаления от подложки плотность дислокаций уменьшается и

в верхних слоях практически отсутствуют дислокации, выходящие на боковую поверхность. Для пленок марганцевого феррита дислокации локализируются в слое толщиной ~ 3 мкм и не распространяются вдоль направления роста. Для пленок магний-марганцевого феррита дислокации располагаются не только вблизи границы раздела, но и распространяются в направлении роста.

Р и с. 9. Характер распределения дислокаций по толщине эпитаксиального слоя:
 а – MnFe_2O_4 (растровая электронная микроскопия), $\times 1800$; б – $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (оптическая микроскопия), $\times 650$

Экспериментально наблюдаемая линейная плотность дислокаций на гетерогранице пленок состава $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, выращенных при одинаковых технологических условиях, растет с увеличением несоответствия решеток, т.е. при уменьшении x в составе от 0,8 до 0, и составляет $(3,7 \div 7,4) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ [20-23]. Это на два порядка ниже критической плотности ДН (10^7 м^{-1}), необходимой для полной компенсации периодов решеток оксида магния и феррита, что указывает на частичную релаксацию внутренних напряжений за счет пластической деформации для пленок магний-марганцевых ферритов.

Рассмотрим влияние взаимной диффузии на дислокационную структуру системы феррошпинель–окись магния. Если образующие гетеросистему кристаллы взаимно растворимы, что наблюдается для системы феррит–окись магния [58], и находятся длительное время в контакте друг с другом при повышенной температуре, то между ними может происходить диффузия, и находившиеся первоначально на гетерогранице дислокации несоответствия перераспределяются в диффузионной зоне [54]. Планарная сетка ДН разбивается на две планарные подсистемы, из которых одна смещается от гетерограницы в пленку, а другая в подложку. Равновесное расстояние между подсистемами дислокаций $Z \sim 2\sqrt{Dt}$, где D – коэффициент диффузии.

Для эпитаксиальных феррошпинелей при $D \sim 10^{-14} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, временем получения $t \sim 10$ мин, расстояния между сетками ДН ~ 6 мкм, что удовлетворительно согласуется с экспериментом [26].

На основании полученных результатов можно предположить, что из-за активно протекающих диффузионных процессов на гетерофазной границе феррит–окись магния величина несоответствия решеток f_0 является функцией координаты. Это отражается в эволюции дислокационной структуры гетерограницы.

На тонких пленках удастся наблюдать прямолинейные располагающиеся в гетерогранице дислокации несоответствия [20,21]. На более поздних стадиях, из-за диффузии и островкового механизма роста, силы взаимодействия дислокаций перестраивают сетку ДН. При этом возможно выстраивание дислокаций в малоугловые границы.

В общем случае результатом релаксации внутренних напряжений в эпитаксиальных феррошпинелях является сложная дислокационная структура, содержащая, наряду с правильной сеткой ДН, наклонные к гетерогранице дислокации, дислокационные полупетли, выходящие концами на поверхность, что подтверждается также исследованиями методом рентгеновской топографии.

В результате анализа субструктуры пленок ($6 \div 10$) мкм исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ и подложек методом рентгеновской топографии по Бергу-Баррету [19] было показано, что для подложки, не покрытой пленкой, на фоне крупных блоков размером $\sim 10^{-3}$ мкм, выявляется система взаимно перпендикулярных линий скольжения, направленных вдоль [100] и [010]; среднее расстояние между линиями скольжения ~ 20 мкм (рис.10а).

Р и с. 10. Рентгеновская топограмма по Бергу-Баррету:
 а – линии скольжения в подложке; б – "штриховое" изображение на пленке толщиной 6 мкм;
 в – суперпозиция "штрихового" узора границ ячеек и ячейки круглой формы;
 г – дислокационные ячейки на пленках толщиной 10 мкм

После нанесения пленки $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ толщиной до 6 мкм, изображение в свете рефлекса подложки практически такое же, как у подложки до осаждения слоя, а в свете рефлекса пленки наблюдается "штриховое" изображение, по периоду соответствующее изображению линий скольжения (рис.10б). При увеличении толщины феррита до 10 мкм и более, изображение подложки не изменяется, а в пленке возникает новый структурный элемент – дислокационные ячейки округлой формы размером 50-100 мкм (рис.10г), в отличие от прямоугольного штрихового узора границ ячеек, характерного для пленок малых толщин. В данном случае ячейки выстраиваются рядами, направление которых не связано с каким либо кристаллографическим направлением образца. Совокупность этих направлений хорошо напоминает узор, называемый в литературе "ручьевым" и характерной для рельефа поверхности скола. Иногда на одном и том же изображении (рис.10в), вероятно, из-за вариации толщины слоя, удастся наблюдать наряду с этими ячейками и начальный штриховой контраст, характерный для тонких пленок (рис.10а).

Наблюдаемый "штриховой" контраст может свидетельствовать о том, что дислокации, формирующие изображение линий скольжения, не могут целиком переместиться в пленку из-за наличия стопоров в приграничной области подложки, препятствующих их переходу в пленку по плоскостям скольжения. В пленку проталкиваются их полупетли, а в местах стопорения участок дислокации остается в подложке. С увеличением толщины конденсата соответствие между размерами элементов его блочной структуры и прямоугольными ячейками, образованных линиями скольжения на поверхности подложки, нарушается.

Увеличение размеров блоков по мере роста толщины пленки означает, что в процессе роста пленок нарушается продолжение границ, вследствие чего ряд блоков прекращает свой рост, а средний размер увеличивается. Пределом такого разрастания является расстояние между ступенями скола, в результате чего блочный узор пленки "декорирует" ручьевой узор подложки.

Таким образом, для эпитаксиальных феррошпинелей, синтезированных на окись магния, характерны нерегулярность и трехмерность возникающей дислокационной структуры, что должно привести к резкой неоднородности результирующего распределения внутренних напряжений.

Характеристики блочной структуры. В условиях газофазного метода осаждения феррошпинелей в замкнутом объеме эпитаксиальный слой развивается преимущественно по механизму трехмерного роста [20]. Формирование пленок включает четыре последовательные стадии: зародышеобразование, рост и коалесценция островков-зародышей, образование сплошной пленки. Форма зародыша, его размеры, адгезия находятся в соответствии с соотношениями поверхностных энергий и термодинамических параметров феррита и подложки [45]. В конечном итоге, образуется кристаллическая масса, состоящая из множества блоков неправильной формы.

Размеры блока, его форма и площадь границ зависят от состава, толщины образца, условий кристаллизации (рис.11).

Р и с. 11. Микроструктура пленок исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ толщиной 20 мкм, полученных с различной скоростью роста:
а – $V_p \sim 0,07$ мкм/с; б – $V_p \sim 0,16$ мкм/с, $\times 150$

Анализ полученных результатов (табл.11) показывает, что с уменьшением толщины пленок и с повышением температуры синтеза размер блоков в плоскости (001) уменьшается, площадь границ возрастает. Существенное влияние на характер блочной структуры оказывает скорость роста.

Таблица 11
Условия синтеза и параметры блоков исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$

Толщина пленки, мкм	Температура синтеза, К	Скорость охлаждения, град/с	Площадь границ, $\times 10^{-2}$, m^2/m^3	Размеры блоков, $\times 10^6$, m^2	Разориентация блоков
2	1320	5	920	10^{-3}	10
25	1320	10	150	$3 \cdot 10^{-1}$	11,5
18	1320	5	89	10^{-1}	10,5
18	1320	5	250	10^{-2}	11,5

Одной из существенных характеристик блочной структуры является разориентация блоков. Разориентация соседних участков определялась по рентгеновской методике с использованием двухкристального спектрометра [19]. Результаты этих исследований показали, что разориентация блоков (θ) пленки значительно выше (табл.11), чем подложки, где $\theta \sim 0,5' \div 3,0'$. Разориентация блоков несколько увеличивается с ростом температуры синтеза и скорости закали. Особенно чувствительна величина θ к скорости синтеза. Так, для образцов толщиной 18 мкм, полученных при $T_c \sim 1320$ К, $v_{охл} \sim 5$ град/с, $v_p \sim 0,04$ мкм/с, θ составляет 11,5'. Для образца, полученного при тех же условиях, но при пересыщении газа-носителя (HCl), скорость роста увеличилась до 0,1 мкм/с, разориентация блоков составила 14'. При таких условиях синтеза границы блоков после травления выявились в виде скоплений малоcontrastных ямок травления (рис.12).

По данным расчета из трехмерной модели роста эпитаксиальных феррошпинелей угол разориентации блоков для пленок $MnFe_2O_4$ $\theta \sim 24'$, для $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ – $\sim 11'$ [27], что удовлетворительно согласуется с данными работы [19].

Рис. 12. Границы блоков для пленок, полученных со скоростью роста 0,1 мкм/с и имеющих разориентацию 14':

a – до травления, $\times 150$; *б* – после травления, $\times 1500$

Подсчитаем эффективную объемную плотность дислокаций в границах блоков пленок рассматриваемых феррошпинелей из соображений, приведенных в работе [67]. Согласно дислокационной модели малоугловой границы линейная плотность дислокаций в ней $n_\lambda \sim \frac{\theta}{b}$ для малых θ . Полная длина дислокаций на поверхности одного блока равна $3n_\lambda \ell^3$, где ℓ - средний размер блока. В единице объема содержится $\bar{\ell}^3$ блоков и, следовательно, средняя объемная плотность дислокаций $\bar{n}_v = \frac{3n_\lambda}{\ell}$ (табл.12).

Таблица 12

Параметры блоков и пороговые напряжения для пленок феррошпинелей

Состав феррита	θ	$\frac{\theta^2}{\ln \theta}$	$\frac{b}{\ell}$	$\bar{n}_\lambda, \text{м}^{-1}$	$\bar{n}_v, \text{м}^{-1}$	$\sigma_{zp}^*, \text{МПа}$
$\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1'	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^8$	8,5
$\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10'	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^9$	53
MnFe_2O_4	20'	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^9$	150

При деформации методом четырехточечного изгиба в режиме медленного нагружения (6-9 часов) при комнатной температуре для состава $\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обнаружено (методом избирательного травления) изменение структуры границ блоков [64].

После деформации вблизи границ блоков резко увеличивается плотность малококонтрастных ямок травления, которые могут свидетельствовать об образовании микродефектов, в частности, мелких дислокационных петель вакансионного типа. Расчет показывает, что для всех составов феррита (табл.12) выполняется соотношение, необходимое для самостоятельного изменения формы блоков [68]:

$$\frac{\theta^2}{\ln \theta} > \frac{b}{\ell},$$

однако только для состава $x=0,8$ внешние напряжения $\approx (10 \div 40) \text{ МПа}$ значительно превосходили пороговые, необходимые для перестройки границы блоков:

$$\sigma_{zp} \sim \frac{Gb}{\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{L},$$

где G – модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, b – вектор Бюргерса, $L \sim \frac{1}{n_\lambda}$ - расстояние между дислокациями.

Для пленок $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и MnFe_2O_4 избирательное травление выявляет лишь увеличение поверхностной плотности ямок травления.

4. Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях. В условиях хлоридного процесса синтеза пленок феррошпинелей трудно осуществить получение точного стехиометрического состава, так как он достигается лишь при строго определенном сочетании температуры и парциальных давлений в газовой фазе. Отклонение от стехиометрии эквивалентно присутствию в кристалле точечных дефектов.

Кроме того, в процессе синтеза и охлаждения в эпитаксиальных магний-марганцевых феррошпинелях некоторая доля несоответствия и термических напряжений релаксируют за счет образования дислокационных скоплений. Точечные дефекты: вакансии; внедренные атомы, возникшие в результате пластической деформации; вакансии, образовавшиеся при закалке от высоких температур; примесные атомы – сегрегируют на дислокациях. Все это приводит к флуктуации плотности электрических зарядов в пленках феррошпинелей. Поэтому их можно рассматривать как неупорядоченную среду [69], в частности, как легированный полупроводник, электропроводность в котором осуществляется в широком интервале температур в непериодическом силовом поле примесей [70].

Зависимость $\ln \rho = f(1/T)$ для исследуемых пленок носит сложный характер. Она как бы состоит из отдельных участков, каждый из которых может быть описан функцией $\rho \sim \exp(E/kT)$. Изломы соответствуют тому, что энергия активации (E) при повышении температуры меняет свои значения. В частности, для пленок исходного состава MnFe_2O_4 толщиной ~ 30 мкм в области $(77 \div 120)\text{K}$ энергия активации $E \sim 0,31$ эВ, при $(120 \div 300)\text{K}$ энергия активации $E \sim 0,33$ эВ [71], а при $(300 \div 700)\text{K}$ энергия активации $E \sim 0,4$ эВ. Для пленок Mg-Mn ферритов в области высоких температур $(800-900)\text{K}$ наблюдается участок с положительным температурным коэффициентом сопротивления, который исчезает после атмосферного отжига при $T \sim 700$ К [71].

При используемой нами технологии получения пленок закалка производится от температур $(800-700)$ К. Равновесная концентрация тепловых вакансий при температуре T [72]:

$$n_{\text{вак}} \cong N_0 \exp\left(\frac{-W_f}{kT}\right),$$

где W_f – энергия образования вакансии, $N_0 \sim 2,7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ – число узлов в 1 м^3 . Энергия образования анионной вакансии в ферритах $\sim 0,78$ эВ, [73] и катионной $\sim 0,6$ эВ, концентрация вакансий при $(700 \div 800)\text{K}$ порядка 10^{23} м^{-3} . Если осуществить быстрое охлаждение пленок до комнатной температуры, то вакансии не смогут продиффундировать к имеющимся стокам и значительное их число "заморозится". Кроме того, при охлаждении кристалла из-за термических напряжений происходит дополнительная генерация точечных дефектов. При $\varepsilon \sim 10^{-3}$, согласно [74], возможно образование $n_{\text{вак}} \sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ в пленках магний-марганцевого феррита, а при $\varepsilon \sim 10^{-2}$ в пленках марганцевого феррита $n_{\text{вак}} \sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Если связать область температур $(800-900)\text{K}$ на зависимости $\ln \rho = f(1/T)$ с областью иотощения примесей, то по температуре перехода (T_n) можно оценить энергию ионизации донора $E_0(kT_n = E_0)$. При $T_n \sim 800$ К E_0 составляет 0,07 эВ. Экстраполяция $e\alpha T$, где α – коэффициент термо-э.д.с., на $T=0$ (рис.13) дает $1/2 E_0$. Исходя из этих данных, для пленок магний-марганцевого феррита E_0 того же порядка. Считая изолированный донор водородоподобным атомом, энергию ионизации можно выразить через концентрацию доноров N_d [75]:

$$E_0 = \left(\frac{4\pi}{3} N_d\right)^{1/3} \frac{e^2}{\chi},$$

где χ – диэлектрическая проницаемость. Подставляя $E_0 \sim 0,07$ эВ, получим концентрацию доноров $N_d \sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$.

Таким образом, концентрация доноров превышает расчетную концентрацию вакансий. Это означает, что в пленках Mg-Mn феррита содержатся химические примеси, по-видимому, избыточные ионы Fe^{2+} из-за диссоциации Fe_2O_3 в процессе синтеза.

Следовательно, за аномалии $\ln \rho = f(1/T)$ в области $(800 \div 900)$ К ответственные не только термические дефекты, но и дефекты, связанные с переходом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в этой области температур [76].

Для пленок марганцевого феррита аномалии $\ln \rho = f(1/T)$ в области $(800 \div 900)\text{K}$ менее ярко выражены. Концентрация тепловых вакансий и деформационных одного и того же порядка $\sim 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Экстраполяция $e\alpha/T$ на $T=0$ дает энергию ионизации донора $E \sim 0,03$ эВ, что совпадает с

Р и с. 13. Изменение $e\alpha/T$ с температурой для пленок состава:

1 – $\text{Mn}_{1,23}\text{Fe}_{1,77}\text{O}_4$, 2 – $\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{2,07}\text{O}_4$, 3 – $\text{Mg}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
4 – $\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{2,22}\text{O}_4$.

энергией активации электропроводности объемных марганцевых ферритов в области низких температур [77] и энергией активации электропроводности пленок после вакуумного отжига [78].

Известно, что электроны примесей могут быть захвачены дислокациями, в результате чего дислокации приобретают отрицательный заряд [79]. Для сохранения электронейтральности вокруг дислокации должны находиться ионизованные примеси. Оценим зарядовое состояние дислокаций, положение локального дислокационного уровня в энергетическом спектре эпитаксиальных феррошпинелей и роль дислокаций в переносе носителей.

В пленках магний-марганцевых феррошпинелей релаксация напряжений несоответствия происходит в основном за счет краевых дислокаций системы $\{110\}\langle 110 \rangle$ [60]. Добавочная полуплоскость в такой системе оканчивается отрицательным зарядом и дефект имеет донорный характер [77]. Учитывая сильную тенденцию ионов Mn образовывать ковалентные связи [80], следует ожидать появления дислокационного уровня E_D в энергетическом спектре марганец – содержащих феррошпинелей.

Линейная плотность заряда для пленок исходного состава $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ составляет $(5,0 \div 5,4) \cdot 10^{-12}$ Кл·м⁻¹ [81]. В таком случае плотность добавочных электронов на единицу длины дислокации $1/a \sim (3,1 \div 3,7) \cdot 10^7$ м⁻¹. Для чисто краевой дислокации расстояние между ненасыщенными связями $c \sim 0,866b$, где b – вектор Бюргерса. Для пленок магний-марганцевого феррита $c \sim 5,1 \cdot 10^{-10}$ м. Если n_D – поверхностная плотность дислокаций, то объемная плотность состояний, т.е. концентрация оборванных связей, $n_s = \frac{n_D}{c}$.

Р и с. 14. Изменение плотности дислокаций (1) и концентрации доноров (2) от степени деформации

Р и с. 15. Изменение удельного сопротивления от концентрации доноров

пластической деформации внешней силой. На рис.14 приведены зависимости плотности дислокаций и концентрации доноров, рассчитанной по термо-э.д.с., от степени деформации (ϵ). При рассматриваемой деформации концентрация доноров и плотность дислокаций линейно увеличиваются с ϵ . А удельное сопротивление зависит от концентрации примесей экспоненциально (рис.15), что является экспериментальным доводом в пользу прыжкового механизма проводимости в эпитаксиальных феррошпинелях.

Степень заполнения $f = \frac{c}{a} \sim$

$0,016 \div 0,019$. Степень заполнения электронами уровня E_D определяется функцией Ферми [82]:

$$f = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{E_D - \mu}{kT} \right) \right\}^{-1},$$

при $f \sim 0,02$, $E_D - \mu = 0,16$ эВ. Положение уровня Ферми можно определить по зависимости $e|a|T$ от T (рис.13, кривая 3). Из графика следует, что при $(300 \div 700)K$ $\mu \sim 0,08$ эВ. Следовательно, энергия дислокационного уровня $E_D \sim 0,24$ эВ, что находится в удовлетворительном согласии с энергией активации электропроводности, найденной по зависимости в области температур $(300 \div 700)K$. Энергия активации электропроводности выше, чем энергия активации термо-э.д.с. ($E_a \sim 0,01$ эВ). Это позволяет предполагать, что проводимость в данной области температур осуществляется термически активированными прыжками локализованных носителей [69] с энергией активации прыжка $E_D - E_a = W_n \sim 0,2$ эВ. Высказанное предположение подтверждается изменением электропроводности и термо-э.д.с. в результате

На температурную зависимость термо-э.д.с. влияет характер распределения дислокаций. Независимо от состава для пленок с хаотическим распределением дислокаций характерен линейный рост термо-Э.Д.С. с повышением температуры. Для пленок, на поверхности которых избирательное химическое травление выявляет, наряду с хаотическим распределением дислокаций, короткие скопления, термо-э.д.с. в рассматриваемом интервале температур изменяется нелинейно. В частности, для пленок $Mn_{0,93}Fe_{2,07}O_4$ и $Mn_{0,78}Fe_{2,22}O_4$ зависимость $\alpha=f(T)$ можно представить в виде двух линейных участков с энергией активации $\sim 0,13$ эВ и $0,01$ эВ. Подвижность U_{op} носителей растет с увеличением температуры (рис.16). Такой характер температурной зависимости U_{op} и ее величина свойственны локализованным носителям тока.

Энергия активации электропроводности для данных образцов значительно превышает энергию активации термо-э.д.с., что дает возможность оценить энергию активации прыжка для различных температурных интервалов: при $T \sim (300 \div 600)K$ $W_n \sim 0,37$ эВ, при температурах выше температуры Кюри $W_n \sim 0,47$ эВ. Длина прыжка R увеличивается с уменьшением температуры, т.к. $W_n \sim \frac{1}{R^3}$ [69].

Плотность дислокаций в пленках исходного состава $MnFe_2O_4$ на порядок выше, чем для пленок магний-марганцевого феррита, изготовленных при идентичных технологических условиях. Линейная плотность заряда на краевых дислокациях $(6,2 \div 6,6) \cdot 10^{-12}$ Кл·м⁻¹; плотность добавочных электронов $1/a \sim (3,9 \div 4,1) \cdot 10^7$ м⁻¹; расстояние между ненасыщенными связями $\sim 5,2 \cdot 10^{-10}$ м; степень заполнения дислокационного уровня $f \sim 0,02 \div 0,021$. Значение уровня Ферми для пленок с преимущественно хаотичным распределением дислокаций при 300 К (рис.13, кривая 1) $\sim 0,245$ эВ, $E_d - \mu \sim 0,15$ эВ, $E_d \sim 0,4$ эВ, что практически (с точностью $\pm 0,01$ эВ) совпадает с E_σ , определенной из зависимости $\ln \rho = f(1/T)$. Для данного образца $E_\sigma \sim E_\alpha$, термо-Э.Д.С. линейно зависит от температуры и наблюдается эффект Холла.

Экспериментальные зависимости Э.Д.С. Холла при различных температурах приведены на рис.17. Видно, что поле Холла возрастает с магнитным полем B до максимального значения (по абсолютной величине), далее линейно уменьшается с ростом поля B . Наклон прямолинейной части $E = f(B)$ с повышением температуры уменьшается и выше определенной

температуры $\frac{\partial E}{\partial B}$ может изменить знак. Аналогичное поведение Э.Д.С. Холла от магнитного поля наблюдается и для объемных ферритов идентичного состава [83]. Полученные результаты позволяют оценить классическую постоянную Холла R_0 , концентрацию носителей тока и их подвижность. Измерения показали, что постоянная Холла R_0 , так же как и термо-Э.Д.С. имеет отрицательный знак, что свидетельствует об электронном характере проводимости. Для исследуемых пленок зависимость R_0 от температуры подчиняется экспоненциальному закону (рис.18, кривая 1) аналогично температурной зависимости электросопротивления. Концентрация носителей тока, рассчитанная по R_0 с учетом парапроцесса, экспоненциально растет с увеличением температуры. Холловская подвижность, определяемая из соотношения $U_x = R_0 \sigma$, уменьшается с увеличением температуры (рис.18,

Р и с. 16. Дрейфовая подвижность в функции температуры для пленок состава:

1- $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$; 2- $Mn_{0,93}Fe_{2,07}O_4$,
3- $Mg_{0,3}Mn_{0,6}Fe_2O_4$; 4- $Mn_{0,78}Fe_{2,22}O_4$

Р и с. 17. Э.Д.С. Холла при различных температурах для пленок состава $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$.

кривая 2). Подвижность, рассчитанная из ρ и термо-э.д.с. при комнатной температуре, составляет $\sim 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и уменьшается при повышении температуры (рис.16, кривая 1), что является характерным признаком для проводимости в зоне.

Р и с. 18. Зависимость классической постоянной Холла и холловской подвижности от температуры для пленок состава $\text{Mn}_{1.23}\text{Fe}_{1.77}\text{O}_4$

плотность дислокаций $\sim 10^{13} \text{ м}^{-2}$, число ненасыщенных связей $5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$, плотность ионизованных доноров $N_d^+ \sim f \cdot n_s \sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$, плотность электрически нейтральных доноров $4,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

В области прыжковой проводимости для ферритов справедливо соотношение [70]:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_c}{N_d} + A \right),$$

где N_d – концентрация химических доноров, N_c – плотность состояний, A – коэффициент, которым, согласно [70], для ферритов можно пренебречь, так как он значительно меньше единицы.

Плотность состояний для исследуемых ферритов составляет $0,9 \frac{N_0}{2}$. Коэффициент 0,9 был определен из зависимости термо-э.д.с. от концентрации Fe^{2+} , по методике, описанной в работе [84]. Таким образом, концентрация доноров, определенная из термо-э.д.с., для пленок Mg-Mn феррита, равна $\sim 2,3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, для $\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4 \sim 7,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, для $\text{Mn}_{0.78}\text{Fe}_{2.22}\text{O}_4 \sim 1,2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

По величине термо-Э.Д.С. можно определить степень компенсации $K = \frac{N_A}{N_d}$, исходя из формулы:

$$K = \frac{\exp\left(\frac{\alpha}{k/e}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\alpha}{k/e}\right)}.$$

Степень компенсации для рассматриваемых составов порядка $0,9 \div 0,98$. Такое же значение степени компенсации получим, если воспользуемся значениями концентраций акцепторов и доноров, определенных из дислокационной модели. Это свидетельствует о достоверности найденного коэффициента заполнения f дислокационного уровня, несмотря на приближенную его оценку.

Поскольку $N_d a^3 < 1$, где $a = \frac{\hbar}{(2mE_0)^{1/2}} \sim 10^{-9} \text{ м}$ – радиус примесного состояния и $1 - K \ll 1$,

то рассматриваемые материалы следует отнести к слабо легированным сильнокомпенсированным полупроводникам.

Из приведенных результатов следует, что в эпитаксиальных магний-марганцевых и марганцевых феррошпинелях в области сильных степеней деформации ($n_d \sim 10^{10} \text{ м}^{-2}$, $\varepsilon \sim 10^{-2}$) проводимость осуществляется делокализованными носителями в примесной зоне, в то время как в области слабых степеней деформации ($n_d \sim 10^9 \text{ м}^{-2}$, $\varepsilon \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$) проводимость осуществляется прыжками локализованных носителей.

Разориентация блоков в исследуемых образцах $\sim 10' \div 14'$ [19]. Используя дислокационную модель малоугловой границы, можно оценить линейную плотность дислокаций в ней $n_d^x \sim \frac{\theta}{b}$ [57],

где θ – величина угла разориентировки. Линейная плотность дислокаций в границах блоков пленок магний-марганцевых ферритов составляет $\sim 5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$. Соответствующая ей поверхностная

Плотность ионизованных химических доноров может быть оценена по E_d , μ и T [85]:

$$N_{dd}^+ = N_{xd} - N_{xd}^0, \text{ где } N_{xd}^0 = \frac{N_{xd}}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(E_d - \frac{\mu}{kT}\right)}.$$

Число компенсирующих центров N_{xd}^+ составляет $(2,3 \div 11,8) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, что совпадает с концентрацией носителей, определенной по формуле:

$$n = \frac{N_c}{1 + \exp\left(\frac{\alpha}{k/e}\right)}$$

Плотность же ненасыщенных связей дислокаций на несколько порядков (10^4) меньше концентрации химических доноров. Так как количество атомов примеси достаточно для насыщения дислокаций, то вдоль линии дислокаций и вокруг нее должна конденсироваться атмосфера примесных атомов. Насыщение дислокаций будет происходить при температуре ниже критической T_0 , задаваемой соотношением [57,72]:

$$U_a = -kT_0 \ln c,$$

где c – отношение числа примесных атомов к числу мест в кристалле, которые могут быть заняты примесью, U_a – энергия связи примесного атома с дислокацией. Согласно [81] в пленках магний-марганцевого и марганцевого феррита дислокации становятся подвижными в поле деформации при $T_0 \sim 700 \text{ К}$. Полагая $c = \frac{N_d}{n_s}$, получим $U_a \sim 0,5 \text{ эВ}$. Движение дислокаций связано с

термоактивационным преодолением потенциальных барьеров. Скорость движения дислокаций при таком диффузионном движении [57]:

$$V_d \sim \exp\left(\frac{-U_a}{kT}\right).$$

Подставляя в это выражение экспериментальные найденные скорости движения дислокаций в пленках феррошпинелей [85] (в частности, температуре $T \sim 790 \text{ К}$ соответствует $V_d \sim 10^{-9} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, при $T \sim 970 \text{ К}$, $V_d \sim 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$), получим $U_a \sim 0,46 \text{ эВ}$, что удовлетворительно согласуется с энергией связи примесного атома с дислокацией.

Поскольку основная плотность ненасыщенных связей дислокаций расположена по границам блоков, то основная концентрация примесей должна сосредотачиваться по границам блоков. Это вызывает флуктуации электрической плотности заряда и возможно проявление для сильно компенсированного полупроводника крупномасштабного потенциала [75]. Уровень Ферми должен возрастать по закону $(1 - K)^{-1/3}$, что и наблюдается нами экспериментально (рис.19).

Для объяснения электрических свойств ферритов привлекается несколько моделей перескоков: перескоки электростатических и магнитных поляронов, перескоки электронов по примесям [70,75]. Имеют место также перескоки, включающие косвенный обмен электроном через ион кислорода [86]. В марганцевых ферритах сильно янтеллеровское искажение решетки $3d$ -ионами Mn^{3+} способствует образованию электростатических поляронов.

Ионные кристаллы, к которым можно отнести пленки $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, содержит значительное число краевых дислокаций; в этом случае заряженная дислокация также является наиболее вероятным местом локализации электростатического полярона [87].

Поскольку зависимость $\sigma(T)$ не подчиняется закону $\sigma \sim T^{-1/4}$, то проводимость в пленках феррошпинелей не осуществляется перескоками по примесям в рассматриваемом интервале температур. Магнитные поляроны в нашем случае могут образовываться только в узком интервале температур вблизи точки Кюри [80,82] и определять электрические свойства лишь в области магнитного превращения, чем, видимо, объясняется излом и минимум на кривых $u_{op}(T)$

Р и с. 19. Зависимость положения уровня Ферми от степени компенсации

(рис.16). Условием образования электростатического полярона малого радиуса является соотношение $2J < W_p$, где $J = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ - ширина зоны, определяемая кинетической энергией; J рассматриваемых ферритов $\sim 0,07$ эВ, а W_p оценивается для $3d$ -окислов переходных металлов ~ 1 эВ. На основании этих данных полагаем, что в пленках феррошпинелей условие образования полярона выполняется. Подвижность электростатического полярона определяется выражением:

$$u = u_0 \exp\left(\frac{-W_n}{kT}\right),$$

где $u_0 = \frac{ea^2v}{kT} \sim 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

Подставляя экспериментальные значения $u_{op} \sim 10^{-8} \div 10^{-10} \text{ м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, получаем $W_n^{расч} \sim 0,3 \div 0,43 \text{ эВ}$, а экспериментальные значения W_n из сопоставления E_σ и E_α составляют $\sim 0,2 \div 0,37$ эВ в области комнатных температур. Таким образом, для пленок феррошпинелей выполняется соотношение

$W_n < \frac{W_p}{2}$, что не противоречит модели электростатического полярона. Заметим, что в пленках

Mn ферритов W_n несколько больше, чем для Mg-Mn ферритов. По-видимому, в пленках марганцевых ферритов энергия активации электростатических поляронов увеличена за счет распределения потенциала между центрами локализации из-за наличия ионов Mn^{3+} и значительной плотности заряженных дислокаций.

Таким образом, по электронным свойствам эпитаксиальные магний-марганцевые и марганцевые феррошпинели относятся к слабо легированным сильно компенсированным полупроводникам. Энергия активации проводимости в области температур (300–700)K совпадает с энергией дислокационного уровня; наибольшая плотность дислокаций и, соответственно, ненасыщенных связей дислокаций сосредоточена по границам блоков; концентрация примесей превышает концентрацию ненасыщенных связей дислокаций, что приводит к закреплению дислокаций примесями; взаимодействие дислокаций с примесями приводит к регуляции зарядового состояния примесей и к уменьшению вклада примесей в электрофизические свойства. В области слабых степеней деформации ($n_d \sim 10^9 \text{ м}^{-2}$, $\varepsilon \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$) проводимость осуществляется прыжками локализованных носителей, в области сильных степеней деформации ($n_d \sim 10^{10} \text{ м}^{-2}$, $\varepsilon \sim 10^{-2}$) – делокализованными носителями в примесной зоне.

5. Влияние дефектов структуры на магнитные свойства эпитаксиальных феррошпинелей. Экспериментальные и теоретические исследования дислокаций в связи с магнитными свойствами кристаллов показывают, что изменение энергии обменного взаимодействия, магнитокристаллической, магнитоупругой и магнитоэлектрической энергии кристалла зависят от числа и количества дислокаций, их состояния и взаимодействия с другими дефектами [88-93]. При синтезе пленок феррошпинелей и последующем охлаждении практически невозможно избежать пластической деформации. Поэтому представляет интерес рассмотреть данные о роли дислокаций в формировании магнитных свойств пленок феррошпинелей, а также возможность объяснения экспериментальных результатов из существующих теорий.

Анизотропия в пленках магний-марганцевого феррита, наведенная пластической деформацией. В монокристаллических пленках феррошпинелей наряду с кристаллической анизотропией, наблюдается одноосная анизотропия в плоскости пленки, а также магнитная анизотропия с осью легкого намагничивания, нормальной к плоскости пленки [13,94-98]. Количественные оценки констант анизотропии получены как методом ферромагнитного резонанса, так и методом вращательных моментов.

Влияние типа дислокационной структуры на константы анизотропии рассмотрим для исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Исследования дислокационной структуры методом избирательного травления на поверхности пленок исходного состава $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, для которого термические напряжения преобладают над остальными типами внутренних напряжений, показало, что релаксация внутренних напряжений в них проходит последовательные стадии пластической деформации в системе $\{110\} < 0\bar{1}1 >$ по мере роста температуры синтеза (T_c) и скорости их охлаждения ($v_{охл.}$) [22,27,60].

Изменением технологических условий (T_c и $v_{охл.}$) получены 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 (1170-1220)К, т.е. $T/T_{пл} \sim 0,55$, $v_{охл.} \sim 5$ град/с, они имеют хаотическое распределение дислокаций (рис.20а) по поверхности, либо отдельные короткие ряды (рис.20б).

Р и с . 20. Дислокационная структура пленок $Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$ первого типа:
а - хаотическое распределение дислокаций; б - короткие скопления, х 1500

Для образцов второго типа ($T_c \sim 1370$ К, $v_{охл.} \sim 5$ град/с) наряду с одиночными рядами встречаются параллельные ряды ямок травления (рис.21а), а также отдельные короткие ряды ямок травления, развернутые под некоторым углом к направлению [110] (рис.21б).

Р и с . 21. Мультипольные конфигурации, характерные для образцов второго типа, х 1500

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

У кристаллов третьего типа ($T_c \sim 1270$ К, $v_{охл.} \sim 10$ град/с) дислокации расположены в полосах, идущих в направлениях [110] (рис.22), 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 . 22. Дислокационная структура образцов третьего типа:
а - ряды дислокаций; б - макрополосы дислокаций, х650

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

Для образцов четвертого типа ($T_c \sim 1370$ К, $v_{\text{охл.}} \sim 3$ град/с) характерно образование коротких скоплений дислокаций в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис.23). Подобная дислокационная структура возникает в том случае, если в процесс скольжения включаются системы $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ и $\{011\} \langle 01\bar{1} \rangle$. Следы выхода этих плоскостей на плоскость (001) и образуют наблюдаемую структуру.

Р и с . 23. Дислокационная структура образцов четвертого типа:
а – х 650; б – х 1500

Для образцов пятого типа ($T_c \sim 1470$ К, $v_{\text{охл.}} \sim 10$ град/с) наблюдаются ряды ямок травления краевых вдоль $[110]$ и винтовых вдоль $[010]$ дислокаций (рис.24б). Возникновение этих рядов связано активизацией процесса скольжения в системах $\{110\} \langle 110 \rangle$ и $\{0\bar{1}1\} \langle 011 \rangle$.

Р и с .24. Дислокационная структура образцов пятого типа:
а - клубки дислокаций; б - макрополосы дислокаций вдоль $[110]$ и $[010]$, х 650

Измерение момента вращения L , действующего на единицу объема пленки данного состава, показало, что отличны от нуля вторая и четвертая гармоники:

$$L = \frac{dF}{d\varphi} = A_2 \sin 2(\varphi + \varphi_2) + \frac{1}{2} A_4 \sin 4(\varphi + \varphi_4),$$

где $F(\varphi)$ – плотность энергии анизотропии образца, как функция угла φ между направлением $\langle 100 \rangle$ и вектором намагниченности $\vec{M}$. Значение амплитуд A_4 , фаз φ_n зависят от типа дислокационной структуры пленки и приведены в табл. 13.

Образцы с равномерным распределением дислокаций (рис.20а) имеют лишь двухосную кристаллографическую анизотропию ($A_2=0$). В таких образцах наблюдается доменная структура двух видов либо совокупность 90-градусных макродоменов (рис.25а), либо микрополосовая доменная структура (страп-структура), являющаяся подструктурой основных вейссовских 180- и 90- градусных областей (рис.25б).

Для пленок со страйп-структурой константа перпендикулярной анизотропии $K_{\perp} \sim (1-2) \cdot 10^4$ Дж·м⁻³. Для пленок с 90° макродоменами $K_{\perp} \sim (2-5) \cdot 10^4$ Дж·м⁻³. Если отделить такую пленку от подложки, то на ней наблюдается микрополосовая доменная структура, что указывает на магнитострикционное происхождение $K_{\perp} < 0$.

Значения амплитуд A_n , φ_n и остаточные напряжения

№	Характер дислокационной структуры	A_2 , Дж/м ³	φ_2	A_4 , Дж/м ³	φ_4	K_1 , Дж/м ³	K_2 , Дж/м ³	Остаточные напряжения σ , МПа
1	Равномерное распределение дислокаций по поверхности	0	-	$-14 \cdot 10^3$	45°	-	-	200-250
2	Короткие скопления дислокаций вдоль [110]	$(1-4) \cdot 10^2$	90°	$-14 \cdot 10^3$	45°	$-(1-4) \cdot 10^2$	10^2	200-250
3	Мощные скопления дислокаций вдоль [110]	0	-	$-12 \cdot 10^3$	45°	-	-	150-200
4	Скопления дислокаций в ортогональных направлениях $\langle 110 \rangle$	0	-	$(2-4) \cdot 10^3$	45°	-	$(1-2) \cdot 10^3$	300-400
5	Ряды дислокаций вдоль [110] и [100], а также скопления дислокаций с плотностью 10^{11} м^{-2}	10^2	-	$-(4-6) \cdot 10^3$	45°	-	-	50-100

Образование отдельных коротких скоплений дислокаций (рис.20б) приводит к появлению, наряду с двухосной кристаллографической магнитной анизотропией, одноосной магнитной анизотропии в плоскости пленки. Для такого типа образцов характерна нерегулярная полосовая доменная структура (рис.25в).

Р и с. 25. Доменная структура, выявленная порошковым методом, образцов состава $\text{Mg}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с равномерным распределением дислокаций
 а- по поверхности; б - при наличии отдельных коротких скоплений дислокаций;
 в - коротких скоплений в ортогональных направлениях $\langle 110 \rangle$ (г)

Ось легкой намагниченности одноосной магнитной анизотропии составляет угол 90° с направлением [100]. Диффузионные скопления дислокаций (третий тип пленок рис.22) приводит к появлению одноосной анизотропии. Пленки четвертого типа (рис.23) обладают двухосной положительной анизотропией. Доменная структура этих образцов представлена на рисунке 25г. Имеются только макродомены, вектор намагниченности которых лежит в плоскости пленки.

Скольжение дислокаций во вторичной системе в пленках пятого типа (рис.24б) обуславливает максимальную релаксацию напряжений, минимальные остаточные напряжения (табл.13) и отсутствие наведенной одноосной анизотропии в плоскости пленки.

Величина остаточных напряжений [60] оценена исходя из измерений радиуса кривизны системы пленка–подложка [54]:

$$\sigma_{xx}^{(z)} = \sigma_{yy}^{(z)} = \frac{E_1^* h_1^3 + E_2^* h_2^3}{6R_{12} h_2 (h_1 + h_2)} + \frac{E_2^*}{2R_{12}} (h_2 - 2z),$$

где 1 – индекс подложки; 2 – индекс пленки; z – текущая координата; R_{12} – радиус кривизны системы; $E^* = \frac{E}{1-\nu}$.

Атмосферный отжиг, проведенный при температурах (670-770)К, приводит к изменению магнитной анизотропии. Одноосная анизотропия у образцов второго типа в результате отжига полностью снимается; положительная двухосная анизотропия в образцах с ортогональным распределением дислокаций вдоль $\langle 110 \rangle$ не исчезает, а, наоборот, возрастает (для некоторых образцов в два раза), анизотропия первого и пятого типа образцов существенного изменения не претерпевает.

Для образцов первого типа была проведена термомеханическая обработка, которая состояла в нагревании образца под нагрузкой, выдержанной в течение 15 мин., и последующего охлаждения под той же нагрузкой. Диапазон температур изменялся от 400 до 670 К, величина нагрузки от 10 до 70 МПа.

Исследование кривых вращательного момента пленок данного состава показали, что в результате термомеханической обработки в плоскости пленки в направлении типа [100], вдоль которых прикладываются растягивающие напряжения, наводится одноосная анизотропия [98]. Наблюдается также смещение легкой оси намагничивания, ориентированной первоначально вдоль направлений типа [110] к направлениям типа [100]. В частности, при температуре отжига 570 К и нагрузке 70 МПа константа одноосной анизотропии достигает $4 \cdot 10^3$ Дж·м³ и становится сравнимой с константой кристаллографической анизотропии, а ось легкой намагничивания составляет с направлением [100] угол 10° . Величина константы одноосной анизотропии и степень смещения легкой оси намагничивания зависит от прикладываемых напряжений и температуры. От тех же факторов зависит и степень дефектности структуры после термомеханической обработки.

Из полученных данных следует, что наблюдаемые особенности магнитной анизотропии пленок $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ существенно зависят от степени пластической деформации пленок в процессе синтеза и охлаждения и последующих термических обработок. Объяснить наблюдаемые эффекты удастся, исходя из феноменологической модели, учитывающей вклад магнитоупругой энергии дислокаций в константы магнитной анизотропии [60].

При дислокационном механизме пластической деформации в эпитаксиальных феррошпинелях возможна также наведенная магнитная анизотропия (НМА) немагнострикционного происхождения [100], поскольку на дислокациях сегрегируют точечные дефекты и примеси.

Размеры примесного облака возле дислокаций по величине заряда на индивидуальных дислокациях составляет $\sim 10^{-8}$ м [24]. Расстояние между дислокациями в границах блоков $\sim 10^{-7}$ м при разориентации $10'-30'$, что превышает размеры зарядового облака возле дислокаций, т.е. облака вакансий и примесей не перекрываются.

Положим, следуя модели [90], что область возле дислокаций немагнитна в рассматриваемых пленках. Тогда понижение намагниченности за счет примесных атмосфер возле дислокаций в границе блоков может быть оценено из выражения: $-\frac{\Delta M}{M} = s_d n$. При разориентации бло-

ков $\theta \sim 10'-20'$ для пленок MnFe_2O_4 значение $s_d n \sim (1,5-2,6) \cdot 10^{-1}$, для $\text{Mg}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $\theta \sim 10'-14'$, $s_d n \sim (1,1-3,3) \cdot 10^{-2}$. Сопоставление данных по намагниченности из анализа спектров МСВ и полученных на установке с использованием маятниковых весов на пленках MnFe_2O_4 дает уменьшение намагниченности того же порядка $(1,1-2,8) \cdot 10^{-1}$.

Оценим возможное значение константы наведенной анизотропии (K_U) за счет дислокаций, образующих малоугловую границу, полагая, что деформация при образовании границы происходит в одной системе скольжения, т.е. в границе присутствует один вид дислокаций. Для рассматриваемых объектов произведение $s_d n \ll 1$, поэтому, пренебрегая энергией взаимодействия дислокаций, положим, согласно модели [90], $K_U \sim \pi M_0^2 s_d n$ (табл. 14).

Константы наведенной магнитной анизотропии

Состав феррита	Разориентация блоков при T_c , К		Расчет		Эксперимент	
			константа НМА K_U , Дж·м ⁻³ при T_c , К		константа НМА K_U , Дж·м ⁻³ при T_c , К	
	1170	1270	1170	1270	1170	1370
$Mg_{0,6}Mn_{0,4}Fe_2O_4$	10'	14'	$2,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$	$(1-4) \cdot 10^2$	10^2
$Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$	30'	24'	$1,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	10^2
$Mn_{0,9}Fe_{2,1}O_4$	10'	-	$4,5 \cdot 10^2$	-	$(1-4) \cdot 10^2$	-
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	30'	33'	$1,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	-

Величина НМА по принятой модели удовлетворительно для большинства образцов совпадает с экспериментальными значениями. Величина НМА пленок $Mn_xFe_{3-x}O_4$ убывает с уменьшением x в составе, что находится в согласии с уменьшением несоответствия решеток феррита и подложки, разориентации блоков и плотности дислокаций по границам блоков.

Влияние состава и степени дефектности структуры на спектры ферромагнитного резонанса. Исследование магнитных резонансов в пленках дает важную информацию о физических свойствах пленок и протекающих в них спинволновых процессах. Параметры ферромагнитного резонанса (ФМР), в частности, ширина линии поглощения (ΔH) – являются интегральными характеристиками качества образца. Знание зависимости ΔH от состава и технологических условий синтеза необходимо для выяснения возможностей разработки СВЧ-устройств на основе пленок и для изучения процессов релаксации.

Ферромагнитному резонансу в пленках феррошпинелей уделялось в литературе значительное внимание. Однако большинство исследований проведены на недостаточно совершенных пленках, о чем свидетельствовали величины $\Delta H \sim 2,4-80$ кАм⁻¹ [13,37,101], превышающие соответствующую величину в лучших монокристаллах (0,08–0,8) кАм⁻¹.

В работах [62,63] рассматривается возможность повышения уровня СВЧ-параметров путем управления составом и реальной структурой для пленок марганцевого феррита. СВЧ-параметры пленок измерялись резонаторным методом в 3 – сантиметровом диапазоне длин волн. В результате варьирования соотношения железа и марганца в источнике, а также приближения технологических условий к равновесным, получены образцы с содержанием точечных дефектов порядка 10^{-3} . По данным микроанализа пленки, синтезируемые из источника $Mn_xFe_{3-x}O_4$ с $x=1$, имели состав $x=1,23$, а из источника $x=0,65$ получены пленки состава $Mn_{0,9}Fe_{2,1}O_4$. Микроструктурный анализ и избирательное химическое травление показали рост степени дефектности структуры по мере увеличения марганца в составе, а также скорости роста в пределах одного состава.

Форма ямки травления пленок марганцевого феррита (конические пирамиды) не соответствует плоскостной симметрии кристалла (рис.26), что косвенно указывает на повышенную концентрацию примесных атомов на дислокациях.

На пленках состава $x=1,23$ наблюдались в основном скопления дислокаций (рис.26 в, г), свидетельствующие о том, что пластическая деформация скольжения сопровождалась переполнением дислокаций. Для пленок с $x=0,9$ наиболее характерно хаотическое распределение дислокаций и лишь при температуре роста 1243 К и скорости охлаждения 10 град/с - образование коротких скоплений дислокаций.

Для всех образцов, независимо от распределения дислокаций, кривая резонансного поглощения отличалась по форме от обычной (лоренцевой) резонансной кривой. Отмечалась несимметрия резонансных кривых, $x=0,9$ с хаотическим распределением дислокаций имели наиболее узкие резонансные кривые $\Delta H_{[100]} \approx 1,04 \cdot 10^3$ А/м, $\Delta H_{[110]} \approx 1,44 \cdot 10^3$ А/м и наименьшую анизотропию ΔH . Анизотропия распределения дислокаций сильно влияет на характер угловой зависимости ширины резонансной кривой. На пленках, где имеет место образование компактных групп дислокаций в направлениях [110], экспериментальная кривая, кроме основного пика (рис.27), имеет дополнительные максимумы поглощения (до 9 пиков) с убывающей интенсивностью в сторону уменьшения подмагничивающего поля вдоль кристаллографических направлений [100].

Р и с. 26. Типы дислокационных структур для пленок $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$:
 $a - \times 1500$; $б - \times 650$; (хаотическое распределение и короткие скопления дислокаций);
 $в - \times 1500$; $г - \times 150$; (скопление дислокаций сложной конфигурации).

Наиболее широкие резонансные кривые: $\Delta H_{[100]} \approx 10,2 \cdot 10^3$ А/м, $\Delta H_{[110]} \approx 11,5 \cdot 10^3$ А/м— наблюдались для пленок с $x=1,23$, где скопления дислокаций образовали ряды, пересекающие всю плоскость кристалла. Уменьшение содержания марганца в составе позволило снизить степень дефектности структуры, ширину линии ферромагнитного резонанса и магнитные потери.

Представление о магнитных потерях в диапазоне СВЧ можно получить из зависимости мнимой компоненты комплексной магнитной проницаемости μ'' от напряженности магнитного поля H (рис.28). Исследования пленок показали, что величины магнитных потерь чувствительны к составу феррита и условиям изготовления. В дорезонансной области магнитные потери у пленок с $x=1,23$ составляют $(4-10) \cdot 10^{-2}$, для пленок с $x=0,9$ порядка $(2-5) \cdot 10^{-2}$.

Р и с. 27. Спектр ферромагнитного резонанса для пленок марганцевого феррита

Р и с. 28. Зависимость компонент комплексной магнитной проницаемости μ'' для образцов $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$ / Δ /, $Mn_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ / $\bullet$ /, и μ' / $\circ$ / от направления внешнего магнитного поля

В результате проведенных исследований получены следующие оптимальные параметры пленок марганцевых ферритов при толщине 20-30 мкм: для пленок с $x=1,23$ $\Delta H_{[100]} \sim (1,6-2,4) \cdot 10^3$ А/м, $\text{tg} \delta_e \approx 1 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon' \approx 10$, $\mu' \approx 1,08$, $M_s \sim (230-250)$ кА/м, $K_1 \approx -2,4 \cdot 10^3$ Дж/м³; для пленок с $x=0,9$ $\Delta H_{[100]} \sim (0,8-1,04) \cdot 10^3$ А/м, $\text{tg} \delta_e \approx 2,4 \cdot 10^{-4}$, $\epsilon' \approx 9-9,7$, $\mu' \approx 1,08$, $M_s \sim (250-300)$ кА/м, $K_1 \approx -3,64 \cdot 10^3$ Дж/м³.

Для снижения степени дефектности структуры в пределах одного состава и получения оптимальных параметров пленок в [62,63] применялись следующие технологические приемы: 1) давление газа-носителя (HC_1) и воздуха подбирались таким образом, чтобы приблизить режим процесса к диффузионному и обеспечить минимальную скорость роста (0,02-0,03)мкм/с; 2) в качестве подложки использовался свежий скол MgO толщиной (800-1000)мкм, что обеспечивало максимальную релаксацию напряжений за счет полигонизации дислокаций в подложке, а не в пленке, и минимальный изгиб системы подложка–пленка; 3) температура синтеза выбиралась такой, чтобы $T/T_{\text{пл}} \sim (0,55 \div 0,6)$, что предупреждало возникновение в пленке элементов высокотемпературной пластической деформации.

Рассмотрим влияние избытка ионов марганца и дефектности структуры на температурную зависимость ширины линии ферромагнитного резонанса (рис.29–31,33). Из рис. 29 видно, что в диапазоне температур от комнатной до 200°С ширина резонансного поглощения падает монотонно, наиболее резко для образцов с $x=1,23$. Температурные зависимости резонансных полей исследуемых пленок подчиняются закономерностям, характерным для объемных монокристаллов подобных составов [55]. На кривых ФМР независимо от состава можно выделить дополнительные пики поглощения, которые с изменением температуры перемещаются друг относительно друга.

Р и с. 29. Форма и ширина линии ФМР в направлении [100] для образцов $\text{Mn}_{1.23}\text{Fe}_{1.77}\text{O}_4$ (а) и $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ (б) при различных температурах

Р и с. 30. Температурная зависимость ΔH для кристаллографического направления [110] образца $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$: 1 – скопления коротких дислокаций, 2 – хаотическое распределение дислокаций

При температуре 200° С они сливаются; дальнейшее повышение температуры приводит к уширению резонансной кривой, связанному с флуктуационными явлениями в ферритах [55]. Образцам с повышенной степенью дефектности структуры (рис.26в,26г) в пределах одного состава соответствуют более резкие температурные изменения ΔH (рис.30).

Наибольшая анизотропия ΔH (рис.31) для кристаллографических направлений [110] и [100] характерна для образцов с анизотропным распределением дислокаций (рис.32).

Р и с. 31 Температурная зависимость ΔH для различных кристаллографических направлений образца

Р и с. 32. Распределение дислокаций по поверхности образца $\text{Mn}_{1.23}\text{Fe}_{1.77}\text{O}_4$ - x 650

Степень пластической деформации пленок существенно влияет и на частотную зависимость ΔH (рис.33). Наиболее резкая зависимость ΔH от f наблюдается для пленок состава $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$ с анизотропным распределением дислокаций (рис.33, кривая 2). Наиболее стабильные значения ΔH в рассматриваемом интервале частот имеют образцы с равномерным распределением дислокаций и образцы, на поверхности которых выявляются мощные скопления дислокаций.

Р и с. 33. Частотная зависимость ΔH для пленок $Mn_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ с равномерным распределением дислокаций по поверхности (кривая 1) и короткими скоплениями (кривая 2); для пленок $Mn_{1,23}Fe_{1,77}O_4$ с короткими скоплениями (кривая 3) и мощными скоплениями дислокаций (кривая 4)

Существует значительное число механизмов, возникновение и вклады которых в релаксацию определяются свойствами данного материала: его химическим свойством, кристаллической и магнитной структурой и т. д. Эксперименты свидетельствуют о преимущественном вкладе в уширение ΔH для пленок феррошпинелей двухмагнанных процессов [55], связанных с локальной разориентацией кристаллографических осей и локальными областями разупорядочения намагниченности, которые определяются блочностью структуры и неоднородными упругими напряжениями, в частности, вызванными дислокациями.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что газозонным методом могут быть получены пленки феррошпинелей различных составов, пригодные для использования в СВЧ ферритовой технике, и их параметры

доведены до уровня параметров, соответствующих объемных ферритов путем управления их реальной структурой.

Достигнутое совершенство структуры пленок феррошпинелей создало возможность возбуждения и распространения бегущих магнитостатических волн [5-10]. В работах показана перспективность применения эпитаксиальных феррошпинелей в верхней части СВЧ – диапазона, которая обусловлена значительным расширением диапазона рабочих частот по сравнению с используемым материалом спин-волновой электроники (ЖИГ) вследствие более высокой (почти в три раза) намагниченности насыщения; возможностью снижения намагничивающих полей до $\sim 0,08$ кАм⁻¹ в ненасыщенных пленках; способностью изменять дисперсионные свойства магнитостатических волн в широких пределах благодаря большому полю анизотропии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курушин Е.П., Нефедов Е. Применение монокристаллических пленок ферритов в устройствах СВЧ // Микроэлектроника. 1977. Т.6. №6. С.549-561.
2. Глуценко А.Г., Курушин Е.П., Кошкин Л.И. Использование тонких монокристаллических пленок Mg-Mn ферритов в микрополосковых линиях передачи СВЧ // Радиотехника и электроника. 1974. Т.19. №11. С.2397-2399.
3. Глуценко А.Г., Курушин Е.П., Кошкин Л.И. Микроустройства СВЧ на тонких монокристаллических пленках Mg-Mn феррита // Изв. Вузов. Серия: радиоэлектроника. 1975. Т.18. №11. С.93-95.
4. Садилов К.А., Бурлакова Р.Ф., Пынько В.Г. Монокристаллические пленки Со-феррита как среды для термомангнитной записи // Магнетизм и электроника. Сб. научн. трудов. Куйбышев: КГПИ. 1976. С.94-96.
5. Анфиногенов В.Б., Зильберман П.Е., Митлина Л.А., Сидоров А.А., Тихонов В.В. Наблюдение и распространение магнитостатических волн в пленках феррошпинели // Письма в ЖТФ. 1986. Т.12. №6. С.996-999.
6. Анфиногенов В.Б., Зильберман П.Е., Митлина Л.А., Сидоров А.А., Тихонов В.В. Магнитостатические волны в пленках феррошпинели // Спиновые явления техники СВЧ. Тезисы докладов региональной конференции. Краснодар. 1987. С.37-38.
7. Анфиногенов В.Б., Митлина Л.А., Попков А.Ф., Сидоров А.А., Сорокин В.Г., Тихонов В.В. Магнитостатические волны в пленках феррошпинели // ФТТ. 1988. Т.30. №7. С.2032-2039.
8. Анфиногенов В.Б., Зильберман П.Е., Митлина Л.А., Сидоров А.А., Тихонов В.В. Магнитостатические волны в пленках феррошпинели // Proceedings of 9th Int. conf. on microwave ferrites. JCMF' 88. Estergom, Hungari. 1988. P.1-2.
9. Сорокин В.Г., Лавренов А.А. Магнитостатические волны в монокристаллических пленках марганцевого феррита // Микроэлектроника и полупроводниковые приборы. 1989. С.85-95.
10. Митлина Л.А., Великанова Ю.В., Ерендеев Ю.П., Ляшенко С.В., Сидоров А.А., Кривошеева Е.В. Анализ характеристик МСВ, распространяющихся в ферритовых пленках // Вест. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2004. Вып.27. С.25-32.
11. Pulliam G.R. Химическое осаждение из газовой фазы монокристаллических оксидных пленок // J.Appl. Phys. 1967. Vol.38. P.1120-1126.

12. Зайончковский Я.А., Люшкин В.В., Саксонов Ю.Г. Эпитаксиальное образование ферритов при химических транспортных реакциях // Изв. АН СССР. Серия: Неорганические материалы. 1967. №3. С.2048-2052.
13. Кошкин Л.И. Физические свойства монокристаллических пленок ферритов-шпинелей // Магнетизм и электроника. Сб. научн. трудов Куйбышев: КГПИ. 1979. С.3-89.
14. Зайончковский Я.А., Генделев С.Ш., Люшкин В.В. Эпитаксиальное образование монокристаллических пленок ферритов // Процессы роста и синтеза кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Сб. научн. трудов. Новосибирск: Наука. 1971. С.301-308.
15. Тонкие магнитные пленки феррошпинелей // Отчет. Руководитель темы К.А. Садилов. №Р76087146. Инв.№Б948867. Усть-Каменогорск. 1980. 72с.
16. Нечаев В.В., Митлина Л.А., Васильев А.Л. Исследование технологических параметров получения пленок феррошпинелей сэндвич-методом в проточной системе // Электронная техника. Серия: Материалы. 1982. Вып.9. С.18-22.
17. Бондаренко Г.В., Кичмаренко Ф.С. К обоснованию точности рентгеноспектрального метода анализа пленок марганцевого феррита // Физика магнитных пленок. Сб. научн. трудов. Красноярск: КГПИ. 1975. С.198-201.
18. Митлина Л.А., Козлов В.И., Сидоров А.А., Васильев А.Л. Магнитные свойства пленок феррошпинелей многокомпонентных составов // Электронная техника. Сер.6. Материалы. 1985. №2. С.6-10.
19. Алавердова О.Г., Коваль Л.П., Михайлов И.Ф., Фукс Я.М., Митлина Л.А., Молчанов В.В. Неоднородность деформации и субструктура эпитаксиальных слоев $Mg_x Mn_{1-x}Fe_2O_4 / MgO$ // Изв. АН СССР Серия: Неорганические материалы. 1982. Т.18. №6. С.1020-1024.
20. Alekandrov L.N., Mitlina L.A., Molchanov V.V. Mechanism of epitaxial ferrite-spinel layers formation on magnesian oxide substrate // Cryst. Res. Technol. 1987. Vol.16. №4. P.405-412.
21. Alekandrov L.N., Mitlina L.A., Molchanov V.V., Vasilyev A.L. Heteroepitaxy of ferrite-spinel layers by CVD metod // Cryst. Res. Technol. 1983. Vol.18. №11. P.1333-1339.
22. Alekandrov 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.
23. Alekandrov L.N., Mitlina L.A., Kostilov V.N., Yankovskaya T.V. Stresses and Dislocation Formation in Thin Films // Phys. Stat. Sol. (a). 1994. Vol.145. P.255-262.
24. Митлина Л.А., Харламов А.Д., Колосова И.В., Левин А.Е. Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 1998. Вып.6. С.47-54
25. Митлина Л.А., Левин А.Е., Валюженич М.К. Механизмы релаксации напряжений при гетероэпитаксии феррошпинелей // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2000. Вып.9. С.77-88.
26. Митлина Л.А., Левин А.Е., Кривошеева Е.В. Механизмы дефектообразования при гетероэпитаксии феррошпинелей // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2001. Вып.12. С.114-123.
27. Митлина Л.А., Молчанов В.В., Левин А.Е., Кривошеева Е.В., Великанова Ю.В. Деформационные эффекты в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 2002. Вып.16. С.122-128.
28. Теплюк В.М., Артемьев Е.Н., Пынько Г.П. Выращивание монокристаллических пленок кобальтового феррита методом жидкофазной эпитаксии // Свойства пленочных монокристаллов магнитоупорядоченных веществ. Сб. научн. трудов. Красноярск: ИФ СО АН СССР. 1978. С.123-125.
29. Некрасов Я.П., Аверин А.Н. Широкополосные фильтры на МСВ в феррошпинельных эпитаксиальных структурах // Ферритовые СВЧ приборы и материалы. Тез. докл. XV Всесоюзной Н.Т.К. по СВЧ технике 1998. Т.2. С.88.
30. Damen J.P., Robertson J.M. and Huyberts M.A.H. Thin film growth of $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ // J. Cristal. Growth. 1979. Vol.47. №4. P.486-492.
31. Heinz D.M., Whitcomb E.G. Монокристаллический слой эпитаксильно нанесенного феррита лития с частичным замещением лития на натрий // США. Патент фирмы "Rockwell International Corporation" №4.093.781 от 6.06.78. Заявлено 27.05.75.
32. Ксендзов Я.М., Юрьева Е.К., Червинский М.М. Эпитаксиальный рост монокристаллических пленок окислов переходных металлов // Процессы роста и синтеза кристаллов и пленок полупроводниковых материалов. Сб. науч. трудов. Новосибирск: Наука. 1971. С.289-295.
33. Nagasawa K. Nikel ferrite epitaxial growth on MgO oriented in (111) and (110) plates // Japan. J. Appl. Phys, 1968. Vol.1. №2. P.174-178.
34. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эшттейн Б.Ш. Ферриты. Строение, свойства, технологии производства. Л.: Энергия, 1968. 348с.
35. Van der Straten J.P.M., Metselaar P. JPE growth of lithium ferrite-aluminate films // J. Cryst. Growth. 1985. Vol.48. №1. P.1191-120.
36. Kramer W.E., Stewart A.M. and Hopkins R.H. The growth of $CoGa_2O_4$ single crystals as substrates for the epitaxial growth of ferrites // J. Cryst. Growth. 1985. Vol.73. №2. P.329-336.
37. Кошкин Л.И., Дунаева-Митлина Т.А. Условия роста, морфология поверхности и магнитные свойства эпитаксиальных магний-марганцевых ферритов // Исследования по физике ферритов и электронике. Сб. науч. трудов. Куйбышев: КГПИ. 1969. С.25-64.
38. Беккер Я.М., Зотова Г.М., Майоров С.А. Механические напряжения в пленках ферритов их магнитные свойства // Магнитные пленки. Минск: Высшейшая школа, 1974. С.68-72.
39. Зотова Г.М., Беккер Я.М., Иванов Б.Д., Смирнова З.Ф. Некоторые особенности кристаллической структуры монокристаллических ферритовых пленок // Изв. АН СССР. Серия: Физическая. 1971. Т.35. Вып.6. С.1253-1255.
40. Киричок П.П., Каральник С.М. Рентгеноспектральное изучение ферритов типа шпинели // Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск: Наука и техника, 1966. С.135-138.
41. Шепеткин А.А., Стафеева Н.М. Богословский В.Н., Журавлева М.Г., Чуфаров Г.И. Исследование равновесных условий при восстановлении магний-марганцевых ферритов // ЖФХ. 1964. Т.38. №5. С.1135-1141.
42. Смолин Р.П., Рябинкина Л.И. Исследование физических параметров твердых растворов магния и марганца // ЖТФ. 1967. Т.37. Вып.3. С.572-574.

43. *Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Структурные превращения в тонких пленках. М.: Металлургия, 1982. 247с.
44. *Митлина Л.А., Молчанов В.В., Костылов В.Н.* Кинетика образования и структура феррошпинелей при газофазной эпитаксии // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат науки. 1996. Вып.4. С.138-145.
45. *Митлина Л.А., Харламов Н.Д., Колосова И.В., Левин А.Е.* Структурные дефекты и явления переноса в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. 1998. Вып.6. С.47-54.
46. *Александров Л.Н.* Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 224с.
47. *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1980. 84с.
48. *Трефилов В.И.* Влияние коалесценции на кинетику роста тонкой пленки // Кристаллография. 1978. Т.23. №3. С.605-607.
49. *Сергеева Л.А.* Поверхностная энергия и кристаллические зародыши некоторых полупроводников $A^N B^{8-N}$ // Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. Новосибирск: Наука. 1981. С.33-38.
50. *Ощерин Б.Н.* Модель разорванных связей и поверхностная энергия кристаллов полупроводников и их расплавов вблизи точки плавления // Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск: Наука и техника, 1976. Т.1. С.224-230.
51. *Александров Л.Н., Сидоров Ю.Г., Криворотов Е.А.* Газотранспортная эпитаксия // Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. Новосибирск: Наука, 1977. С.58-105.
52. *Александров Л.Н.* Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок // Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1972. С.5-30.
53. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 321с.
54. *Тхорик Ю.А., Хазан С.* Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. Киев: Наукова думка, 1983. С.304.
55. *Яковлев Ю.М., Генделев С.М.* Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Советское радио, 1975. 360с.
56. *Акустические кристаллы.* Справочник / Под ред. *Шаскольской М.П.* М.: Наука, 1982. 632с.
57. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М: Атомиздат, 1972. 599с.
58. *Башикиров А.А., Башикирова М.Г., Никифорова Н.В., Саксонов Ю.Г.* Диффузия катионов феррита никеля, кобальта, цинка, магния в окись магния // Структура и свойства ферритов. Минск: Наука и техника, 1974. С.103-109.
59. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343с.
60. *Митлина Л.А., Пец А.В., Молчанов В.В.* Анизотропия пленочных монокристаллов магний-марганцевого феррита наведенная пластической деформацией // Изв. вузов. Серия: Физика. 1982. №3. С.31-34.
61. *Молчанов В.В., Михайлов В.А., Посыпайко Э.Д.* Тетрагональные искажения решетки и остаточные напряжения в пленках феррошпинели // Структура и свойства деформируемых материалов. Сб. научн. трудов. Куйбышев: КУАИ. 1984. С.127-129.
62. *Митлина Л.А., Олихов И.М., Белицкий А.М., Харламов А.Д., Сидоров А.А.* Повышение уровня СВЧ параметров эпитаксиальных пленок феррошпинелей путем управления их реальной структурой // Электронная техника. Серия: 1. Электроника СВЧ. 1983. №7. С.54-58.
63. *Митлина Л.А., Сидоров А.А.* Неоднородные моды ФМР в пленках марганцевых феррошпинелей // Изв. вузов. Серия: Физика. 1987. №11. С.57-61.
64. *Митлина Л.А., Левин А.Е., Кривошеева Е.В., Великанова Ю.В., Виноградова М.Р.* Влияние границ блоков на сопротивление деформации в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестн. СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. Вып.19. 2003. С.111-117.
65. *Fitzgerald A.G. and May G.* Defects in epitaxial ferrite films grown by chemical vapour deposition // Thin Solid Films. 1976. Vol.35. №2. P.201-213.
66. *Гутаковский А.К., Пчеляков О.П., Стенин С.И.* О возможности управления доминирующим типом дислокаций несоответствия при гетероэпитаксии // Кристаллография. 1980. Т.25. №4. С.806-814.
67. *Смирнов Б.И.* Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235с.
68. *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360с.
69. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Минск. 1982. Т.1. 368с.
70. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Минск. 1976. 353с.
71. *Митлина Л.А.* Аномалии электропроводности пленок магний-марганцевых ферритов в широком интервале температур (77-103)К // Физика прочности, пластичности металлов и электрохимических явлений в ферритах. Сб. научн. трудов. Куйбышев: КИТИ. 1972. С.115-121.
72. *Rodes P.G.* Несовершенства и активные центры в полупроводниках. М.: Металлургия, 1968. 371с.
73. *Yoriyoshi Kawai, Tomoya Ovawa.* An elasticity in an Ferrite Single // Crystal. Journal of the Phisica Society of Japan. 1978. Vol.45. №3. P.815-821.
74. *Урусовская А.А.* Электрические эффекты, связанные с пластической деформацией ионных кристаллов // УФН. 1968. Т.96. Вып.1. С.39-60.
75. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников // М.: Наука, 1979. 416с.
76. *Логинова А.О., Панов Г.П., Ряданская Н.М.* Изменение параметра кристаллической решетки ферритов при их термообработке // Химия и химическая технология. Сб. науч. трудов. Волгоград. 1970. С.108-110.
77. *Свирина Е.П.* Эффект Холла, магнетосопротивление и электрическая проводимость в ферритах-шпинелях // Изв. АН СССР. 1970. Т.34. №6. С.1162-1175.
78. *Колосова И.В., Митлина Л.А., Макашова Н.Н., Молчанов В.В.* Влияние вакуумного отжига на электропроводность монокристаллических пленок Mg-Mn ферритов // Исследование по физике электрических и магнитных явлений. Сб. научн. трудов Куйбышев: КИТИ. 1974. С.34-38.
79. *Матаре Г.* Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 463с.
80. *Остин И., Илуэл, Д.* Магнитные полупроводники // УФН. 1972. Т.106. №62. С.337-364.
81. *Митлина Л.А., Виноградова М.Р., Великанова Ю.В., Кривошеева Е.В.* О движении и размножении дислокаций в эпитаксиальных феррошпинелях // Вестник СамГТУ. Серия: Физ.-мат. науки. Вып.27. 2004. С.140-150.
82. *Нагаев Э.Л.* Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 430с.

83. Белов К.П., Свирина Е.П. Эффект Холла в ферритах // УФН. 1968. Т.96. В.1. С.21-38.
84. Griffiths B.A., Elwell D., Parker R. The Thermoelectric Power of the System $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ // The Philosophical Magazine. 1970. Vol.22. №175. P.163-174.
85. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470с.
86. Кацнельсон З.З. К вопросу об электрической проводимости в ферритах путем косвенного обмена // Изв. АН БССР. Серия физ.-мат. науки. 1972. Т.11. Вып.4. С.131-134.
87. Воронов В.П., Косевич А.М. О локализованном состоянии электрона на краевой дислокации // ФНТ. 1980. Т.6. №3. С.371-375.
88. Никитенко В.И., Осипьян Ю.А. Влияние дислокаций на оптические, электрические и магнитные свойства кристаллов // Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С.239-262.
89. Дикштейн И.Е., Тарасенко В.В. О магнитной анизотропии ферромагнитных кристаллов с дислокациями // ФММ. 1976. Т.42. Вып.4. С.679-683.
90. Лесник Л.Г. Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1979. 295с.
91. Косевич А.М., Фельдман Э.П. Упругие и магнитные поля вокруг дислокации в ферромагнетике // ФТТ. 1967. Т.9. Вып.12. С.3415-3421.
92. Пец А.В., Кондратьев Е.Ф. Ширина линии ферромагнитного резонанса в кристаллах с упорядоченными дислокационными структурами // ФТТ. 1973. Т.15. Вып.5. С.1494-1500.
93. Ганн В.В., Фельдман Э.П. Распределение намагниченности в однородных кубических ферромагнетиках, содержащих дислокации // ФНТ. 1976. Т.2. №1. С.30-36.
94. Пынько В.Г., Садилов К.А. Перпендикулярная анизотропия монокристаллических пленок кобальтового феррита // Физика магнитных пленок. Сб. научн. трудов. Красноярск: КГПИ. 1975. С.187-189.
95. Бабкин Е.В. Исследование перпендикулярной анизотропии в пленочных монокристаллах $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ // Физика магнитных пленок. Сб. научн. трудов. Иркутск: ИГПИ. 1979. С.88-92.
96. Митлина Л.А., Сидоров А.А., Васильев А.Л. Магнитная анизотропия пленок марганцевого феррита // Магнитные свойства кристаллических и аморфных материалов. Сб. научн. трудов. Иркутск: ИГПИ. 1983. С.171-173.
97. Гаврилин В.П., Березин Д.Г., Мирошников Ю.Ф. Ферромагнитный резонанс, кристаллографическая анизотропия монокристаллических пленок литиевого феррита // Изв. вузов. Серия: Физика. 1973. № 9. С.86-89.
98. Кошкин Л.И., Нестреляй Т.И., Дунаева-Митлина Т.А. Новый тип доменной структуры в эпитаксиальных пленках ферритов // ФТТ. 1969. Вып.11. №5. С.1216-1219.
99. Нестреляй Т.И., Митлин В.М., Митлина Л.А., Молчанов В.В. Влияние термомеханической обработки на магнитные свойства пленочных монокристаллов магний-марганцевого феррита // Тезисы докл. Всесоюзн. конференции по физике магнитных явлений. Донецк. 1977. С.234.
100. Митлина Л.А., Молчанов В.В. Наведенная магнитная анизотропия в эпитаксиальных феррошпинелях, связанная с магнитостатической энергией // Новые магнитные материалы микроэлектроники. Тез. докл. XII Всесоюзной школы-семинара Ч.1. Новгород: МГУ, 1990. С.19-20.
101. Machekowa J. Ferromagnetic resonance measurements of magnesium-manganese ferrite films // Phys.stat.sol. 1968. Vol.26. № 2. P.435-445.

Поступила 23.06.2004 г.